



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS

NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Propriedades estruturais, elétricas e ópticas do
composto LaCrO_3 dopado com Al produzido
pelo método da combustão**

ROMUALDO SANTOS SILVA JUNIOR

São Cristóvão - SE
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS

NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Propriedades estruturais, elétricas e ópticas do composto LaCrO_3 dopado com Al produzido pelo método da combustão

ROMUALDO SANTOS SILVA JUNIOR

Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física, área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Profº. Drº. Petrucio Barrozo da Silva

São Cristóvão - SE
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS

NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Propriedades estruturais, elétricas e ópticas do composto LaCrO_3 dopado com Al produzido pelo método da combustão

ROMUALDO SANTOS SILVA JUNIOR

Aprovado em 25 de Julho de 2018.

Membros da Banca:

Prof^o. Dr^o. Petrucio Barrozo da Silva
(Orientador – DFI/UFS)

Prof^o. Dr^o. Nelson Orlando Moreno Salazar
(DFI/UFS)

Prof^a. Dr^a. Eliana Midori Sussuchi
(DQI/UFS)

São Cristóvão - SE
2018

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria
Aparecida e Romualdo, e a minha esposa Ana Carolina.

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus, pelo Dom da vida e pela oportunidade de realizar mais um objetivo em minha vida. A Ele toda Honra e toda Glória!

Agradeço aos meus pais, Maria Aparecida e Romualdo, por me amarem puramente, pelos ensinamentos e caráter que foi constituído por eles em meu ser, pelo apoio e incentivo incondicional aos meus estudos, acreditando e confiando sempre em mim, meus eternos agradecimentos.

À minha esposa Ana Carolina, por todos os momentos difíceis que ao seu lado se tornam mais fáceis, me apoiando incondicionalmente, pelo amor e carinho, pela paciência e compreensão, e principalmente, pelo conforto de tê-la ao meu lado sempre. Obrigado meu Amor!

À toda minha família, que de alguma forma foi importante para o meu crescimento pessoal e profissional.

Ao professor e orientador Dr. Petrucio Barrozo da Silva, por todos os ensinamentos desde a minha iniciação científica até a conclusão deste trabalho, me mostrando que o trabalho é o caminho para a realização.

A todos os meus colegas de grupo de pesquisa, em especial Rafael, Fernando, Coutinho e Irajan, pelas idas e vindas ao laboratório, pelas conversas e discussões, além de todos os momentos compartilhados.

A todos os colegas (sem restrições) de turma durante as disciplinas do mestrado, por todos os momentos de estudos e discussões durante esta difícil jornada, em especial ao “Japa”, Jonathan e Jailsson, pelas conversas e amizade.

Aos colegas de sala Cledson, Henrique e Leandro, pelas discussões e ensinamentos, descontrações e momentos compartilhados.

À todos os meus amigos de infância.

Aos amigos Octávio, Raphael Aquino e Heveson, por todos os momentos vivenciados, pelos aconselhamentos e conversas, e principalmente pela amizade.

Ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da UFS (NPGFI) e todos os professores que o compõem, que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação profissional.

À Universidade Federal de Sergipe (UFS), por intermédio do Departamento de Física, pela oportunidade.

Ao Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT/NUPEG), por intermédio dos professores Fred Cunha e Eliana Midori, pela disponibilidade dos equipamentos necessários para a realização das medidas de UV-Vis e Espectroscopia de Impedância.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Enfim, agradeço a todos que colaboraram de maneira direta ou indireta para a realização deste trabalho.

“Um Físico só deixa de ser Físico, quando encontra o limite de sua Curiosidade!”

Renoir Alcântara e Romualdo Jr.

RESUMO

No presente trabalho, realizamos um estudo das propriedades estruturais, elétricas e ópticas do composto $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$) produzido pelo método da combustão. As análises estruturais foram realizadas por meio de difração de raios-X (DRX) e refinamento *Rietveld*, as elétricas por meio de espectroscopia de impedância e medidas IV, e ópticas por meio de espectroscopia de UV-Vis. Os resultados de DRX aliados ao método de refinamento Rietveld indicam que as amostras com $x = 0,0$ e $0,05$, apresentam uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial Pnma (62), e para $x = 0,5; 0,95$ e $1,0$, uma estrutura romboédrica pertencente ao grupo espacial R-3c (167), ocorrendo assim uma transição estrutural no material. As medidas de espectroscopia de impedância associadas às curvas IV mostram que as amostras com maior concentração de Al apresentam maior resistência, e as amostras com menor concentração de Al apresentam menor resistência. Observamos que para altas frequências ocorre uma diminuição da constante dielétrica (ϵ') com a frequência. Além disso, o aparecimento de apenas um semicírculo estabelece a presença do relaxamento do tipo não-Debye, onde foi utilizado um circuito equivalente composto por duas resistências (R_1 e R_2), e um elemento de fase constante (CPE). Através das medidas de absorção na região do ultravioleta ao visível (UV-Vis) estimamos o *gap* óptico das amostras, através da equação de tauc, os quais variam entre 3,27 - 3,43 eV. Além disso, observamos que o aumento da concentração de Al favorece o aumento da transmitância no material.

Palavras-chave: Cromita de lantânio, perovskita, Óxidos condutores transparentes.

ABSTRACT

In the present work, we performed a study of the structural, electrical and optical properties of the compound $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0, 0.05, 0.5, 0.95$ and 1.0) produced by the combustion method. The structural analyzes were performed by X-ray diffraction (XRD) and Rietveld refinement, the electrical measurements using impedance spectroscopy and IV measurements, and optical measurements using UV-Vis spectroscopy. The results of XRD allied to the Rietveld method of refinement indicate that the samples with $x = 0.0$ and 0.05 , have an orthorhombic structure belonging to the space group Pnma (62), and for $x = 0.5, 0.95$ and 1.0 , a rhombohedral structure belonging to the space group R-3c (167), thus taking place a structural transition in the material. The impedance spectroscopy measurements associated to the IV curves show that the samples with higher concentration of Al present higher resistance, and the samples with lower concentration of Al present less resistance. We observe that for high frequencies a decrease of dielectric constant (ϵ') with frequency occurs. In addition, the appearance of only a semicircle establishes the presence of non-Debye type relaxation, where an equivalent circuit composed of two resistors (R_1 and R_2) and a constant phase element (CPE) were used. By means of the absorption measurements in the ultraviolet to visible region (UV-Vis), we estimated the optical gap of the samples, through the tauc equation, which vary between $3.27 - 3.43$ eV. Still, we observed that the increase in Al concentration favors the increase in transmittance in the material.

Keywords: Lanthanum chromite, perovskite, transparent conductive oxides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Imagem do mineral Titanato de Cálcio - CaTiO_3 (a) e sua estrutura cristalina (b).....	21
Figura 2: Estrutura cristalina de uma perovskita cúbica ideal: (a) cátion B no centro da célula e (b) cátion A no centro da célula.	22
Figura 3: (a) Transmitância para o ZnO em função do tempo de deposição, (b) band gap para o ZnO, em torno de 3.25 eV	25
Figura 4: Transmitância para o LaCrO_3 dopado com Sr, (b) band gap diminui com o aumento da dopagem com Sr, saindo de 2.2 eV para 2.0 eV	27
Figura 5: Estrutura cristalina ortorrômbica (Pnma) do LaCrO_3 obtida através do software VESTA.....	29
Figura 6: Estrutura cristalina Romboédrica (R3-c) do LaAlO_3 obtida através do programa VESTA	31
Figura 7: Esquema da Difração de raios X por planos de átomos com distância d_{hkl} . O feixe incidente faz um ângulo θ com a amostra e o feixe refletido é captado pelo detector num ângulo 2θ com relação ao feixe incidente. ...	33
Figura 8: Representação gráfica das funções Gaussiana, Lorentziana e Pseudo-Voigt (normalizada).	34
Figura 9: Alargamento do pico a meia altura (FWHM).	35
Figura 10: Diagrama de Argand-Gauss para a impedância.	40
Figura 11: Circuito RC composto por duas resistências (R1 e R2) e um capacitor (C).	41
Figura 12: Diagrama de impedância no plano complexo, com o centro do semicírculo localizado sobre o eixo das abscissas.	42
Figura 13: Esquema do princípio de absorção de um material.....	45
Figura 14: Fluxograma do processo de preparação e sinterização das amostras. ...	49
Figura 15: Imagem do Difratômetro da Bruker <i>D8-advanced</i>	50
Figura 16: Imagem da interface EXPGUI, utilizado para realizar o refinamento Rietveld das amostras.....	51
Figura 17: Pastilhas das amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; 0,05; 0,5; 0,95 e 1,0) utilizadas nas medidas de espectroscopia de impedância.....	52

- Figura 18: Potenciostato/Galvanostato PGSTAT100N da Metrohm Autolab, acoplado com um Módulo de espectroscopia de impedância eletroquímica FRA32M, utilizado na realização das medidas de impedância para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$) à temperatura ambiente.....52
- Figura 19: (a) Imagem do aparato utilizado para a obtenção das curvas de I-V, composto por uma fonte tensão-corrente, e (b) esquema do porta amostra construído.....53
- Figura 20: Espectrômetro UV-Vis VARIAN modelo CARY 50 utilizado na realização das medidas nas amostras $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$). .54
- Figura 21: Imagem das amostras $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$) dispersas em glicerina.....54
- Figura 22: Difratogramas de Raios-X para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1,0$) pós-combustão.....57
- Figura 23: DRX para as amostras LaCrO_3 , $\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{O}_3$ e LaAlO_3 , tratadas termicamente a 1300°C por 12h.58
- Figura 24: Deslocamento do pico principal da esquerda para a direita de acordo com o aumento da concentração de Al.....59
- Figura 25: Gráfico do ajuste de Williamson-Hall (W-H) para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$).....60
- Figura 26: Difratogramas de raios X (cruz preta) com o refinamento Rietveld (linha vermelha) para as amostras (a) LaCrO_3 , (b) $\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$, (c) $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$, (d) $\text{LaCr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{O}_3$ e (e) LaAlO_3 . A diferença entre os dados experimentais e os padrões de refinamento Rietveld é dada pela linha azul. A ampliação no lado direito de cada amostra, mostra o zoom do pico principal, onde observamos uma assinatura da transição estrutural. A estrutura cristalina dos compostos foi obtida usando o software VESTA utilizando os dados do refinamento Rietveld, e também é mostrada dentro do gráfico.....64
- Figura 27: Imagem dos ângulos de distorção dos octaedros BO_6 da estrutura cristalina das amostras: (a) LaCrO_3 , (b) $\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$, (c) $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$, (d) $\text{LaCr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{O}_3$ e (e) LaAlO_3 . As direções de rotações dos octaedros BO_6 são mostradas para a estrutura ortorrômbica (f) e romboédrica (g).....67
- Figura 28: Gráfico de Nyquist (impedância real (Z') versus impedância imaginária (Z'')) para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0,0 < x < 1,0$), num intervalo de frequência de $0,1 - 4 \times 10^5$ Hz, medidas à temperatura ambiente. Na ampliação é mostrado o zoom de Z'' versus Z' para as amostras com $x=0; 0,05$ e $0,5$68

Figura 29: Circuito equivalente composto por duas resistências (R1 e R2) e um elemento de fase constante (CPE).....	69
Figura 30: Ajustes (linha vermelha) dos semicírculos do gráfico de Nyquist para as amostras LaCrO_3 , $\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{O}_3$, LaAlO_3 , de acordo com o circuito equivalente.....	70
Figura 31: Diagrama de Bode, que mostra: (a) logaritmo do módulo de impedância ($\log Z $) e (b) deslocamento de fase ($-\theta$), como função do logaritmo da frequência (f), para as amostras LaCrO_3 , $\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{O}_3$ e LaAlO_3 , respectivamente.....	73
Figura 32: Gráfico da dependência da frequência (f) com: (a) impedância real (Z') e (b) impedância imaginária (Z''), para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.0 < x < 1.0$), medidas à temperatura ambiente.....	75
Figura 33: Dependência da frequência (f) com a constante dielétrica (ϵ') para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.0 < x < 1.0$), medidas à temperatura ambiente.....	77
Figura 34: Gráfico da perda dielétrica $\text{tg}(\delta)$ em função da frequência para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.0 < x < 1.0$), medidas à temperatura ambiente.....	79
Figura 35: Curvas de I (A) versus V (v) para as amostras LaCrO_3 , $\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{O}_3$ e LaAlO_3	81
Figura 36: Espectroscopia UV-Vis para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $0,05$; $0,5$; $0,95$ e $1,0$), na região espectral de 200 a 800 nm.	82
Figura 37: gráfico da transmitância para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $0,05$; $0,5$; $0,95$ e $1,0$), na região espectral de 200 a 800 nm.	83
Figura 38: gráfico do coeficiente de absorção em função da energia do fóton com as extrapolações das retas para as amostras $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $0,05$; $0,5$; $0,95$ e $1,0$).	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Possíveis estruturas de acordo com a variação do fator de tolerância t	23
Tabela 2: Relação entre as quatro grandezas elétricas	43
Tabela 3: Reagentes utilizados na preparação das amostras.....	48
Tabela 4: Valores do tamanho médio de cristalito (D) e do strain (ϵ) calculados através da aplicação do método de Williamson-Hall para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$).	61
Tabela 5: Tabela com os resultados obtidos através do Refinamento Rietveld para as amostras LaCrO_3 , $\text{LaCr}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$ e $\text{LaCr}_{0,05}\text{Al}_{0,95}\text{O}_3$	65
Tabela 6: Resultados dos parâmetros de ajuste, R_g , R_{cg} , CPE e α , bem como os valores de R_∞ (ω_0) e R_0 (ω_∞) para as amostras $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$).	71
Tabela 7: Valores de capacitância e sua possível interpretação, adaptado de A. Delgado.....	72
Tabela 8: Valores do gap óptico obtidos para as amostras $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$).	85
Tabela 9: Valores da eletronegatividade de Pauling e energia de dissociação para os elementos Co, Pd, Ir e Cr, referentes aos resultados de Polat et al.....	86

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Contexto	16
1.2 Motivação e Objetivos	18
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1 Perovskitas.....	20
2.2 Óxidos Condutores Transparentes (TCO).....	24
2.3 LaCrO_3 e LaAlO_3	27
2.3.1 Cromita de Lantânio (LaCrO_3).....	27
2.3.2 Aluminato de Lantânio (LaAlO_3).....	30
2.4 Difração de Raios X	32
2.5 Tamanho de Cristalito por Difração.....	35
2.6 Método de Refinamento Rietveld	37
2.7 Espectroscopia de Impedância	39
2.8 Espectroscopia na região do UV-Vis.....	44
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA.....	47
3.1 Preparação das amostras	47
3.2 Medidas de DRX	49
3.3 Ajuste pelo método de Refinamento Rietveld.....	50
3.4 Medidas de Impedância	51
3.5 Obtenção das curvas IV	53
3.6 Medidas de absorção na região UV-Vis	54
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1 Difratogramas de Raios X	56
4.2 Tamanho de cristalito e deformação por Difração	59
4.3 Refinamento Rietveld	62
4.4 Espectroscopia de Impedância	67
4.5 Curvas de I-V	80

4.6 Espectroscopia de absorção na região UV-Vis	82
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	87
5.1 Conclusões.....	87
5.2 Perspectivas.....	89
REFERÊNCIAS.....	90

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Contexto

A Física da Matéria Condensada (FMC) é o campo da física responsável por estudar as propriedades físicas da matéria visando proporcionar um melhor entendimento das propriedades da matéria e descrever possíveis aplicações destes materiais.

No contexto da FMC, os materiais com estrutura do tipo perovskita ABO_3 tem sido amplamente estudados, pois estes apresentam uma grande variedade de propriedades estruturais, elétricas, ópticas, dentre outras, que possibilitam o entendimento de conceitos chaves na física, sendo de fundamental importância para o desenvolvimento de diversas aplicações, como por exemplo, spintrônica [1,2], bem como para a melhoria de dispositivos eletrônicos, como dos circuitos integrados e transistores, discos rígidos e sensores magnéticos [3,4], e mais recentemente, tem sido apontado como promissores para o desenvolvimento de novos óxidos Condutores Transparentes (TCO - do inglês *Transparent Conductive Oxides*) [5].

Apesar dos óxidos com estrutura tipo perovskita possuírem propriedades satisfatórias para o desenvolvimento e aplicações de dispositivos, ainda há muitos desafios a serem superados. Com relação ao desenvolvimento de TCO com melhores propriedades a cromita de lantânio LaCrO_3 tem se mostrado muito promissora, no entanto ainda é necessário entender como os diferentes dopantes podem atuar nas propriedades deste material.

De modo geral os defeitos contribuem por mudanças de simetria, que por sua vez podem alterar as propriedades dos materiais, e estes são classificados de acordo com sua dimensionalidade, desde zero a três dimensões [6]. Na dimensão “zero” temos os defeitos pontuais, que são vacâncias, na dimensão “Um” temos o defeito linear, acarretado por um deslocamento, a dimensão “Dois” é o defeito planar, que corresponde a uma superfície de um grão, e por fim a dimensão “Três” corresponde a um defeito volumétrico, sendo este um poro por exemplo. Especificamente nos defeitos pontuais, podemos ter o tipo intrínseco e extrínseco. Os defeitos intrínsecos ocorrem dentro da estrutura cristalina sem a influência de um agente externo, como por exemplo, vacâncias, interstícios e antisítio. Já os defeitos extrínsecos são provenientes de íons e/ou cátions “estranhos” à estrutura cristalina do material como, por exemplo, substituições e dopagens.

As substituições totais ou parciais bem como as dopagens em LaCrO_3 em particular, podem influenciar no estado de oxidação do cátion do Cr que podem induzir a criação de defeitos estruturais, como as vacâncias catiônicas e deficiência de oxigênio. A existência de vacâncias de oxigênio é a mais comum, visto que a inserção de oxigênio na estrutura é termodinamicamente desfavorável. Para as vacâncias catiônicas, a ausência de sítios de Cr é incomum, uma vez que são cátions com carga considerável e com tamanho menor [7]. Em contrapartida, vacâncias no sítio do La são mais fáceis de serem encontradas [8], pois a rede formada pelo CrO_3 costuma ser mais estável. Dependendo do tipo e da quantidade de metal que é substituído no sítio do La, a estrutura pode apresentar um estado de oxidação incomum ao cátion do Cr, como também haver uma ausência de oxigênios e defeitos estruturais [9]. Além disso, dependendo do raio iônico do elemento que está sendo dopado no sítio do La, bem como do Cr, pode levar a distorções dos octaedros, o que também pode influenciar diretamente nas propriedades do material. Estas distorções, conseqüentemente também podem induzir rotações dos octaedros

BO_6 que, normalmente são a maior causa das mudanças de simetria das estruturas [10].

A. M. Glazer [11] foi o primeiro cientista a investigar as simetrias oriundas das rotações dos octaedros nas estruturas tipo perovskita simples, onde encontrou um total de 23 estruturas diferentes. Ele desenvolveu uma notação que é extremamente difundida no estudo das Perovskitas, descrevendo as rotações em torno dos eixos cristalográficos, que leva em consideração basicamente dois parâmetros: 1) a magnitude da rotação sobre cada eixo cartesiano, representada pelas letras minúsculas (a, b, c), e 2) o sentido da rotação nas camadas adjacentes dos octaedros, representado pelos símbolos sobrescritos ($^+$, $^-$, 0). O sobrescrito $^+$ indica que os octaedros adjacentes estão rotacionados em fase, o sobrescrito $^-$ indica que as rotações são fora de fase, e o sobrescrito 0 indica a ausência de rotação sobre o eixo [10]. Com base nesse procedimento, Glazer formalizou uma tabela que descreve os grupos espaciais e simetrias associadas aos 23 sistemas de rotações possíveis [12].

As rotações dos octaedros desempenham um papel fundamental nas propriedades das Perovskitas, que na maioria das vezes, estão associados a mudanças de fase estruturais. Portanto, diante de todas as possibilidades que as estruturas tipo Perovskitas apresentam, podemos dispor de uma grande variedade de propriedades importantes para possíveis aplicações tecnológicas.

1.2 Motivação e Objetivos

Com a modernidade, o mundo tem se tornado cada vez mais consumista e consequentemente a busca por novidades dentro do mercado tecnológico torna-se progressiva. Nesse sentido, as empresas fomentam novas pesquisas em todos os patamares tecnológicos, com o intuito de favorecer a descoberta de novos materiais com melhores propriedades. Dentro desse contexto, o objetivo de nosso trabalho é descrever rotas para produzir o composto LaCrO_3 dopado com Al no sítio do Cr através do método da combustão, com o intuito de estudar suas propriedades estruturais através de difratometria de Raios-X e refinamento Rietveld, propriedades

ópticas através de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e as propriedades elétricas através de espectroscopia de Impedância e curvas I-V, onde levando em consideração a boa condutividade apresentada pelo LaCrO_3 e uma elevada transmitância, bem como uma ótima estabilidade química apresentada pelo LaAlO_3 , esperamos que um material intermediário com propriedades satisfatórias desse ponto de vista, seja cogitado para uma possível aplicação como um Óxido Condutor Transparente (TCO).

Capítulo 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Perovskitas

Perovskita é o nome do mineral Titanato de Cálcio (CaTiO_3), onde sua imagem pode ser visto na Figura 1(a), que foi descoberto pelo geólogo alemão Gustav Rose nos montes Urais na Rússia em 1839, sendo posteriormente nomeado pelo também mineralogista Lev Perovski [10], o qual recebeu esse nome em sua homenagem, porém sua estrutura cristalina só foi publicada em 1945 por Helen D. Megaw [13], que possui uma estrutura cristalina ortorrômbica, como mostra a Figura 1(b).

Através do estudo da dopagem e substituição realizado ao longo dos anos, foi verificado que muitos materiais apresentavam estrutura semelhante a da perovskita CaTiO_3 , o que acarretou materiais com este tipo de estrutura a ser chamados de óxidos com estrutura do tipo perovskita. Posteriormente a perovskita deu o nome a uma classe de compostos do tipo ABX_3 , onde A e B são cátions metálicos, e X um ânion não metálico, geralmente o oxigênio [14].

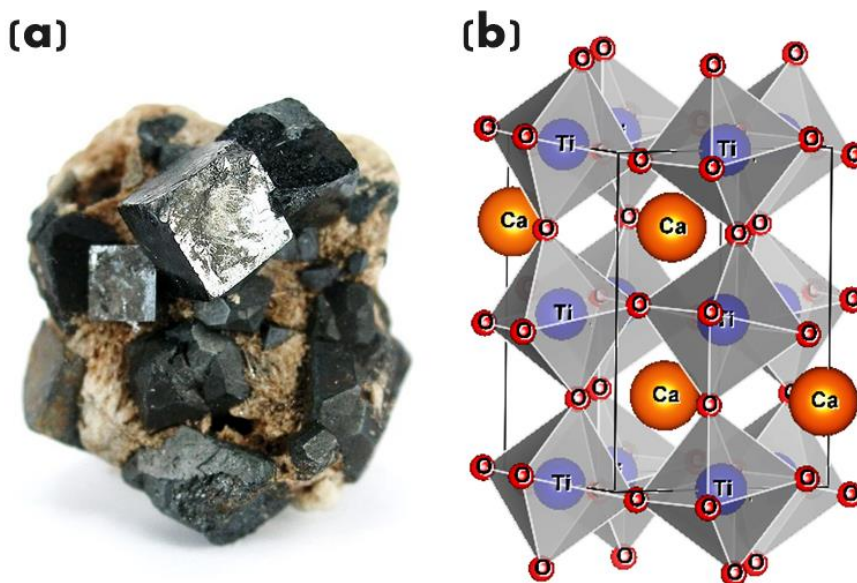


Figura 1: Imagem do mineral Titanato de Cálcio - CaTiO_3 (a) e sua estrutura cristalina (b).

Existem duas formas de visualizar a estrutura perovskita cúbica ideal: 1) O íon que ocupa o sítio B é o cátion com menor raio iônico e encontra-se no centro do cubo, ocupando a posição $(1/2, 1/2, 1/2)$, coordenado por seis átomos de oxigênios que são responsáveis por formar os octaedros. O íon que ocupa o sítio A é o cátion com maior raio iônico e se encontra nos vértices do cubo, como pode ser visto na Figura 2(a), e 2) O íon que ocupa o sítio A encontra-se no centro do cubo, ocupando a posição $(1/2, 1/2, 1/2)$, e usualmente é um metal alcalino ou terra rara, coordenado por doze oxigênios. O íon que ocupa o sítio B encontra-se nos vértices do cubo e geralmente é um metal de transição, ocupando a posição $(0, 0, 0)$, coordenado por anions de oxigênio que formam octaedros que compartilham seus vértices, como pode ser visto na Figura 2(b).

Os óxidos com estrutura perovskita dificilmente são encontradas na forma cúbica ideal, usualmente estes óxidos apresentam estruturas com menor simetria, denominadas de estruturas heptotípicas, enquanto que a estrutura perovskita cúbica ideal é denominada aristotípica [15]. As estruturas heptotípicas são obtidas a partir

das rotações dos octaedros BO_6 das estruturas aristotípicas podendo resultar em estruturas tetragonal, ortorrômbica, romboédrica, triclínica e monoclínica.

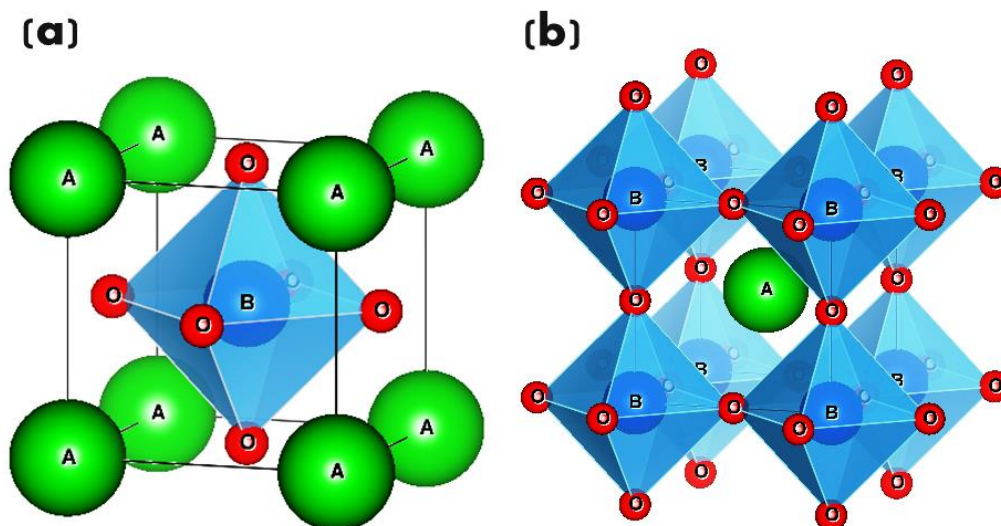


Figura 2: estrutura cristalina de uma perovskita cúbica ideal: (a) cátion B no centro da célula e (b) cátion A no centro da célula.

Porém, existe um limite para o tamanho dos íons que compõe a estrutura, em que íons muito grandes ou muito pequenos podem resultar em estruturas instáveis. Esse fator que delimita o tamanho dos íons é chamado fator de tolerância (t) que é utilizado para medir a estabilidade dos compostos com estrutura tipo perovskita. Ele foi proposto por Goldschmidt [16], por isso também usualmente é chamado de fator de Goldschmidt, e é definido como:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1)$$

Onde, r_A , r_B e r_O são os raios dos íons A, B e do oxigênio.

A Tabela 1 mostra os valores limites para a ocorrência das possíveis estruturas tipo Perovskita, de acordo com a variação do fator de tolerância t .

Tabela 1: Possíveis estruturas de acordo com a variação do fator de tolerância t [16].

Fator de tolerância t	Ocorrência
$t = 1.0$	Cúbica Ideal
$0.75 < t < 1.0$	Outras estruturas Perovskitas
$t > 1.01$	Deixa de ser Perovskita

O fator de tolerância não reflete apenas nas distorções e rotações das estruturas, ele ainda permite prever se a troca de um íon por outro resulta em uma estrutura estável e desta forma ajuda na obtenção de novos materiais [10]. Além disso, através de substituições apropriadas tanto no sítio A como também no sítio B, podemos obter uma grande variedade de compostos com estrutura tipo perovskita com uma grande diversidade de propriedades óticas, elétricas e magnéticas. Nos óxidos perovskita, a valência de cada elemento nos sítios A e B podem ser divididas em três grupos: 1) $A^{1+}B^{5+}O_3$, 2) $A^{2+}B^{4+}O_3$ e 3) $A^{3+}B^{3+}O_3$ [17]. No primeiro grupo podemos citar os materiais $MNbO_3$ ($M = K, Na$), com um band gap em torno de 3.2 eV, existência de ferromagnetismo a temperatura ambiente, bem como propriedades fotocatalíticas, e o $KTaO_3$ que apresenta uma transição metal-isolante [18–20]. No segundo grupo de óxidos do tipo perovskita, o cátion A^{2+} pode ser um metal de transição, como por exemplo, o cádmio ou chumbo e o cátion B^{4+} pode incluir Ti, Mo, Cr entre outros [21–23]. Já para o terceiro grupo, podemos citar vários materiais como, por exemplo, o $LaM'O_3$ ($M' = Cr, Co, Mn, Fe, Ni$), sendo certamente o maior grupo entre os três, pois além do La no sítio A podem ser utilizados todos os terras raras e no sítio B também podem ser Al, Sn, dentre outros, que não precisam ser metais de transição [24].

Os óxidos com estrutura do tipo perovskita apresentam uma grande variedade de propriedades físicas importantes para o desenvolvimento tecnológico, e dentre estas propriedades podemos citar: i) *propriedades elétricas*: semicondutor, condutor, isolante, supercondutor, ferroelétrico [25–27], ii) *propriedades magnéticas*: paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo, vidro de spin [28,29], iii) *propriedades catalíticas*: catálise heterogênea, oxidação e

combustão de hidrocarbonetos [28,30], iv) *propriedades ópticas*: transmitância, variação de band-gap óptico, óptica não linear [31], dentre outras.

2.2 Óxidos Condutores Transparentes (TCO)

Os TCO's são materiais que apresentam uma baixa resistividade elétrica, ou alta condutividade elétrica, associada a uma transmitância óptica elevada na região do visível, sendo ideal maior que 80% [32]. O primeiro trabalho que descreveu as propriedades de um TCO foi publicado por Badeker em 1907 [33], onde foi realizado um estudo das propriedades de filmes de Cádmio metálico obtido por Sputtering que sofreu uma oxidação térmica após recozimento em atmosfera ambiente. Neste trabalho, foi verificado que o filme tornou-se transparente após ser oxidado, mantendo suas propriedades condutoras. Depois disto, tem sido constante a busca por TCO com melhores propriedades. É importante destacar que o óxido de Cádmio (CdO) foi banido das aplicações tecnológicas devido a sua toxicidade elevada, que pode resultar em tumores cancerígenos nas pessoas que tenham contato direto com este tipo de composto [34].

Dentre os TCO's conhecidos um dos mais utilizados atualmente é o óxido de estanho (SnO_2), porém alguns outros óxidos como o óxido de zinco (ZnO) e o óxido de gálio (Ga_2O_3) dopados também tem sido descrito para tais aplicações. Estes materiais apresentam uma transmitância óptica acima de 80% com uma resistividade elétrica da ordem de 10^{-3} Ohm e uma energia de band-gap na faixa de 3.0 eV [35], como pode ser visto o exemplo do ZnO na Figura 3. Estes materiais foram descobertos a mais de um século e ganhou destaque por serem componentes essenciais em uma variedade de dispositivos eletroeletrônicos, tais como TV's de tela plana, células solares, telas touch screen, dentre outros dispositivos, nestes casos o TCO atua como eletrodos [36].

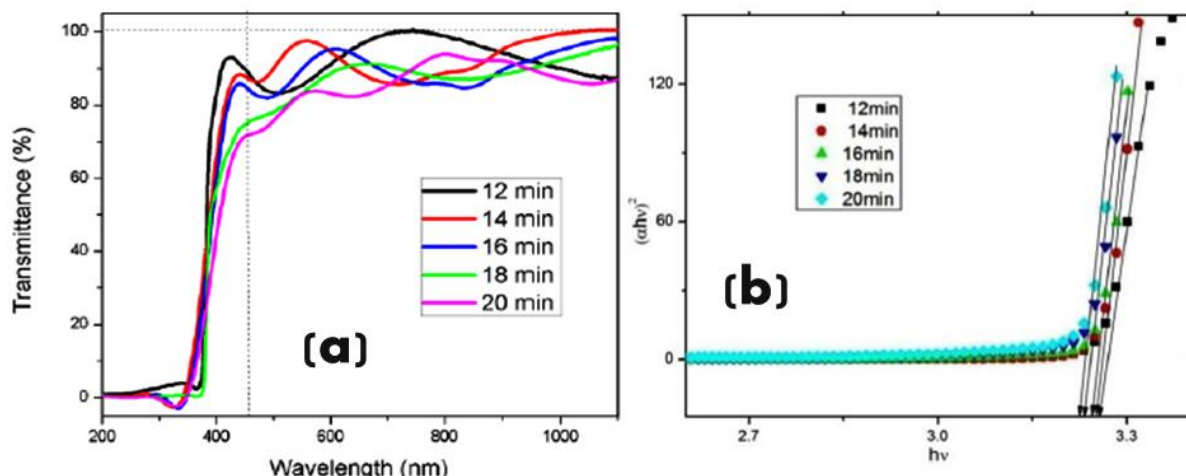


Figura 3: (a) Transmitância para o ZnO em função do tempo de deposição, (b) band gap para o ZnO, em torno de 3.25 eV [37].

Outro material TCO bastante estudado nos últimos anos é o óxido de Índio-Estanho – ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) [32], que é um semiconductor tipo n, muito utilizado na fabricação de OLED (dispositivos orgânicos emissores de luz) [38]. No entanto, o alto custo, as limitações da fonte do índio e a alta demanda por materiais condutores e transparentes, torna maior a procura por materiais alternativos para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos.

Os óxidos semicondutores transparentes (TOS - do inglês Transparent Oxides Semiconductor) do tipo-n formam uma série de óxidos metálicos compostos de cátions de metais pesados com uma configuração eletrônica da camada exterior do tipo $(n-1)d^{10} ns^0$, com $n > 4$, e ânions de oxigênio [39]. Devido ao seu bom desempenho em termos de condutividade, praticamente todos os TOS existentes são do tipo-n, onde podemos citar o ZnO, In_2O_3 , entre outros [40,41]. Além dos TOS do tipo-n, existem também os do tipo-p, os quais são materiais que são submetidos a dopagens, que normalmente acontecem com elementos trivalentes, ou seja, com 3 elétrons na camada de valência. Ao dopar aumentamos o número de portadores de cargas livres, no caso as cargas positivas ou lacunas, no entanto, estes materiais apresentam um maior grau de dificuldade no processo de obtenção. Desta maneira, apresentam uma reduzida aplicação em dispositivos eletrônicos, sendo também pouco conhecidos, onde podemos citar alguns dos principais como CuAlO_2 [42],

SrCu_2O_2 [43], CuGaO_2 [44], que são os óxidos de cobre, entre outros. O desenvolvimento de óxidos semicondutores tipo-p possibilita uma série de novas aplicações na eletrônica transparente, tais como, junções pn e circuitos complementares do tipo (CMOS - do inglês Complementary Metal-Oxide-Semiconductor). Nesse sentido, desenvolver e aperfeiçoar novas técnicas de desenvolvimento e produção de TOS tipo-p torna-se um desafio, porém ainda bastante atrativo [45].

Os óxidos com estrutura tipo perovskita são promissores para o desenvolvimento de novos TCO com melhores propriedades, pois eles conseguem acomodar quase todos os elementos da tabela periódica em sua estrutura, permitindo desta forma combinar diferentes elementos químicos em diferentes proporções, para assim ajustar suas propriedades. Dentre os óxidos com estrutura tipo perovskita, os primeiros a serem investigados como novos TCO foram o SrTiO_3 e CaTiO_3 [46–48]. Recentemente, outros óxidos com essa estrutura têm sido explorado para esta finalidade como é o caso do BaSnO_3 dopado com La e Sr e do LaCrO_3 dopado com Sr [49]. O BaSnO_3 é um semicondutor transparente com band gap de $\sim 3,1$ eV, e transmitância na ordem de 70%. O LaCrO_3 dopado com Sr na forma de filmes epitaxiais crescidos sobre o SrTiO_3 (001) apresenta uma estrutura cúbica com propriedades semicondutoras do tipo-p e elevada transmitância a luz na região do visível [5]. Os buracos nas bandas Cr 3d t_{2g} desempenham um papel crucial no aprimoramento da condutividade do tipo p. As transições d-d decorrentes das baixas dopagens são proibidas por dipolo, o que permite que a transparência seja mantida. Na Figura 4 podemos observar que do LaCrO_3 dopado com Sr apresenta band-gap em torno de 2,1 eV e que a transmitância a luz visível está em torno de 60% a 70%, o que sugere que este material possui propriedades eletrônicas e ópticas promissoras para possíveis aplicações como TCO.

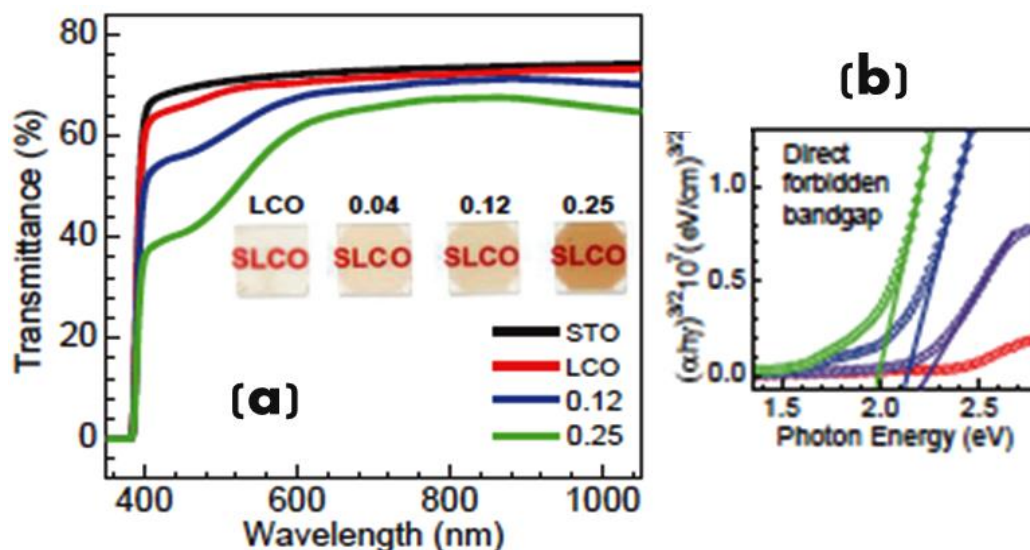


Figura 4: Transmitância para o LaCrO_3 dopado com Sr, (b) band gap diminui com o aumento da dopagem com Sr, saindo de 2.2 eV para 2.0 eV [5].

Na busca por materiais que permitam o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos mais eficientes e que possam substituir os TCO's convencionais, podemos destacar alguns óxidos com estrutura perovskita, como: Cd_2SnO_4 , $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ e $\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$ [19,50,51]. Nesse sentido, o estudo de materiais com essas propriedades se tornam cada vez mais atraente no âmbito de pesquisa científica e tecnológica.

2.3 LaCrO_3 e LaAlO_3

2.3.1 Cromita de Lantânio (LaCrO_3)

A Cromita de lantânio (LaCrO_3) possui uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Pnma$ à temperatura ambiente, como mostra a Figura 5, apresentando uma transição de fase estrutural para uma estrutura romboédrica acima de 540K, que pode ocorrer quando o mesmo é submetido a uma pressão hidrostática ou química [33,52–55], e um fator de tolerância de $t = 0,959$. Muitos métodos são propostos para a síntese deste material com a estrutura perovskita, tais

como o método Pechini, sol-gel, co-precipitação, método da combustão, entre outros [56]. Dentre estes métodos, podemos destacar o método da combustão, pois ele se mostra bastante eficaz na obtenção do material, além de ser um método bastante rápido e barato [8].

Este composto exibe um ordenamento antiferromagnético tipo G (AFM) abaixo de 290K e possui um comportamento semicondutor do tipo p com energia de ativação $E_a = 0.22$ eV [57]. O LaCrO_3 apresenta uma boa condução elétrica e iônica e uma energia de band-gap de 3.39 eV [58]. Estas propriedades indicam que este composto é um bom candidato para ser utilizado como interconector de célula a Combustível de óxido sólido (SOFC's), bem como para óxido condutor transparente (TCO) com propriedades superiores às presentes em In_2O_3 e $\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ (ITO) [7,59–63].

Elementos magnéticos e não magnéticos vem sendo amplamente utilizados para estudar e entender o efeito de dopagem no composto LaCrO_3 . Quando este composto é dopado com elementos magnéticos como o Fe, por exemplo, observa-se uma magnetização reversa espontânea com a temperatura. Essas propriedades emergem da grande competição magnética entre os íons de Cr e Fe que geralmente estão presentes com diferentes estados de valências [64–66]. Estes materiais também podem exibir uma reorientação do spin e um efeito magnetocalórico negativo [67]. A dopagem do LaCrO_3 com Co leva a uma forte atividade catalítica e a uma boa condutividade a altas temperaturas [68,69]. Quando dopado com Mn, ocorre uma transição de fase estrutural de ortorrômbico para romboédrico, associada a uma mudança no comportamento magnético, saindo de antiferromagnético para ferromagnético.

O LaCrO_3 dopado com 50% de Mn, quando é obtido com uma estrutura ortorrômbica, é observada a coexistência de diversas propriedades magnéticas, como vidro de spin, fase de Griffiths, ferromagnetismo e antiferromagnetismo [70,71]. Quando dopado com Ce, um fraco ferromagnetismo é observado abaixo da temperatura de ordenamento antiferromagnético, ocorrendo na faixa de 40K a 135K para uma concentração de Ce variando de 5% a 15%. No entanto, uma diminuição da temperatura de Néel também é observada nessas amostras [72].

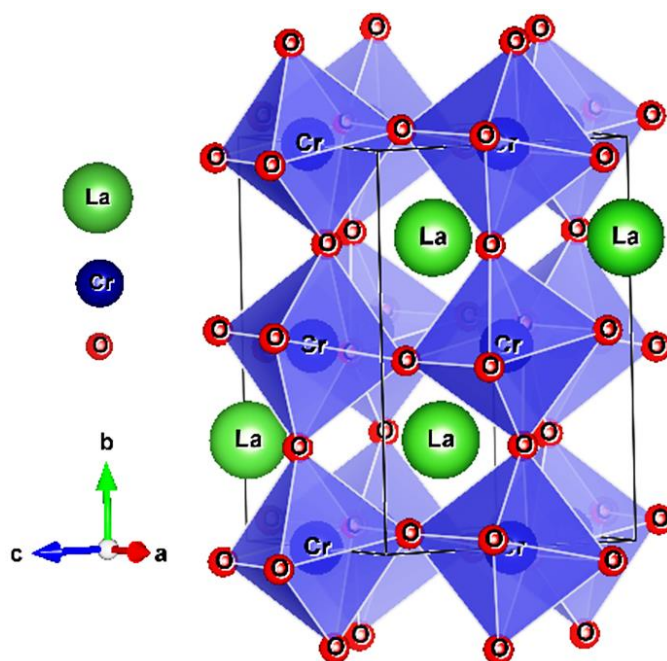


Figura 5: Estrutura cristalina ortorrômbica (Pnma) do LaCrO_3 obtida através do software VESTA.

A dopagem com elementos não magnéticos pode ser realizada tanto no sítio A, quanto no sítio B da perovskita. Observa-se que a dopagem no sítio A com Mg, Ca ou Sr por exemplo, leva a uma diminuição da temperatura de Néel e a uma redução da resistência elétrica [73–76]. Nas amostras dopadas com Sr, por exemplo, foi observada uma diminuição da energia de band-gap ($< 3,0$ eV), tornando este composto promissor para uso como óxido condutor transparente [5]. Por outro lado, quando a dopagem é no sítio B com elementos não magnéticos como, por exemplo, Zn, Mg e Cu, geralmente ocorre uma diminuição da energia de ativação (E_a) com o aumento da concentração destes dopantes, assim como uma diminuição da resistência elétrica. Em particular, estes compostos são indicados para aplicação em eletrocatalise [77–79].

Com relação às propriedades elétricas presente no LaCrO_3 , é observada uma mudança no mecanismo de condução elétrica, em que o comportamento semicondutor simples descrito pela teoria de Arrhenius com energia de ativação de 0,22 eV é substituído por uma condução descrita pelo modelo de salto variável (VRH - do inglês *Variable Range Hopping*) [57]. Quando dopado com Cu, Mg, Zn, e Ni é

observado um aumento da condutividade elétrica à temperatura ambiente e uma diminuição da energia de ativação [80]. De acordo com Bansal et al. [81], em $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ os íons de Sr^{2+} são distribuídos aleatoriamente no sítio do La^{3+} , o que acarreta em uma descompensação de carga na estrutura. Ele sugere que a compensação de carga ocorre através da formação de íons Cr^{4+} ($\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$), devido à inclusão de Sr^{2+} . Nesse contexto, a condução de saltos entre Cr^{3+} e Cr^{4+} é essencialmente determinada pelo número de locais de salto e pela energia de ativação para a mobilidade de pequenos “polarons” pela substituição do cátion divalente M^{2+} na estrutura do $\text{LaCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$.

2.3.2 Aluminato de Lantânio (LaAlO_3)

O aluminato de lantânio (LaAlO_3) apresenta uma estrutura romboédrica pertencente ao grupo espacial R-3c, como mostra a Figura 6, apresentando uma transição de fase estrutural para uma estrutura cúbica acima de 800K [82], e um fator de tolerância de $t = 0,995$. Esta transição de fase é dependente da pressão química ou física exercida na estrutura, o que acarreta em rotações do octaedro adjacente AlO_6 em torno da direção [111] [83]. Este material pode ser obtido facilmente por diversos métodos de preparação, aqui podemos citar o método de coprecipitação, sol-gel, reação do estado sólido, método da combustão, entre outros [82,84–87].

O LaAlO_3 é bastante usado como substrato para o crescimento de filmes finos pois apresenta uma boa estabilidade química em um grande intervalo de temperatura [84]. Ele também é cogitado para substituir o SiO_2 para o desenvolvimento de dispositivos que operem em frequências elevadas por apresentar boas propriedades dielétricas, tais como uma alta permissividade relativa $\epsilon_r=23$, e uma frequência de ressonância $\tau_f = -44 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ em frequências elevadas [83,88]. O LaAlO_3 é um isolante com energia de band-gap em torno de 5,6 eV [89].

Quando o LaAlO_3 (em forma de cristal) é dopado com Mn, se torna um óxido semicondutor magnético diluído de band-gap largo (DMS - do inglês Diluted Magnetic Semiconductor) [90]. Entretanto, quando dopado com Co (em forma de

filme fino), é observado uma diminuição do band-gap óptico com o aumento da concentração de Co, variando de 5,66 eV para 5,40 eV. Além disso, uma transmitância em torno de 80% é observada para este material [91].

Em um trabalho recente, realizado por P. Ciambelli [92] foi mostrado que quando o aluminato de lantânio é dopado com Fe no sítio B, este pode ser utilizado como pigmentos cerâmicos (esmaltes), apresentando diversas cores (do verde ao laranja/avermelhado) de acordo com a concentração de Fe^{3+} , com grande potencial para utilização na indústria cerâmica.

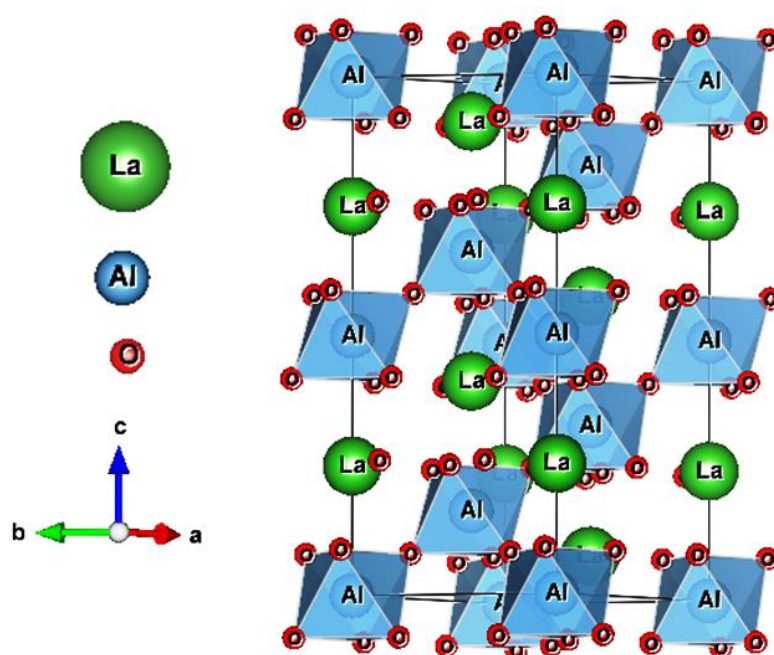


Figura 6: Estrutura cristalina Romboédrica (R3-c) do LaAlO_3 obtida através do programa VESTA .

Estudos mostram que o aluminato de lantânio quando dopado com materiais terras raras (geralmente em forma de monocristal), como por exemplo, Eu^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} , e Pr^{3+} , apresentam boas propriedades luminescentes, na qual o processo de emissão pode variar de acordo com a concentração do íon dopante [89,93,94]. Em particular, a dopagem com Ce^{3+} e Dy^{3+} , apresenta grande potencial para aplicação em dosimetria de raios X e gama, como também para dosimetria UV [95].

Quando o LaAlO_3 é dopado com Bi no sítio do La, observa-se um comportamento típico de um ferroelétrico, bem como uma ampla permissividade, sendo então promissor para o desenvolvimento de novos materiais ferroelétricos e dielétricos [96]. Recentemente, foi observado que alguns fenômenos de interface entre duas camadas isolantes do tipo $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ podem resultar na obtenção de supercondutividade e ferromagnetismo superficiais [97,98]. Os mecanismos responsáveis por essas propriedades ainda são objeto de pesquisa.

2.4 Difração de Raios X

É sabido que em um sólido, a rede cristalina serve como uma grade de difração para os raios X, uma vez que a distância entre os átomos da estrutura cristalina é comparável com o comprimento de onda desta radiação. Esse fenômeno foi verificado pela primeira vez pelo físico alemão Max Von Laue em 1912 [99]. A Figura 9 mostra dois planos cristalinos com os mesmos índices de Miller (h,k,l) separados por uma distância d_{hkl} (todos os planos com conjuntos idênticos de índices de Miller são paralelos e igualmente espaçados). Quando os feixes de raios X de comprimento de onda λ incidem sobre esses planos, formando um ângulo θ (ângulo de Bragg), eles são espalhados pelos átomos do material, gerando um padrão de interferência. A interferência será construtiva quando a diferença entre as distâncias percorridas pelos feixes de raios X espalhados for igual a um número inteiro n , de comprimentos de onda.

Os ângulos em que ocorrem os picos de difração (DRX) são descritos pela lei de Bragg [100], como:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) , \quad (3.2)$$

onde n representa a ordem da reflexão correspondente, d_{hkl} é o espaçamento interplanar em que sua forma depende da simetria da estrutura cristalina, e θ é o ângulo de incidência. A Figura 7 mostra o esquema da Difração de raios X por

planos de átomos com distância d_{hkl} . O feixe incidente faz um ângulo θ com a amostra e o feixe refletido é captado pelo detector num ângulo 2θ com relação ao feixe incidente.

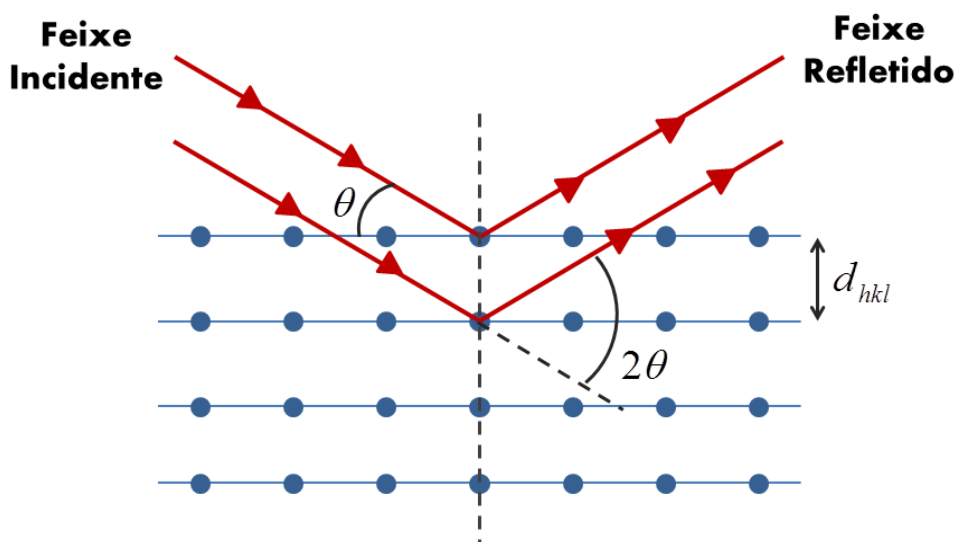


Figura 7: Esquema da Difração de raios X por planos de átomos com distância d_{hkl} . O feixe incidente faz um ângulo θ com a amostra e o feixe refletido é captado pelo detector num ângulo 2θ com relação ao feixe incidente.

As medidas de difração de raios - X (DRX) são gráficos caracterizados pelos picos de Bragg e pela função *background*. Os picos de Difração são descritos pelas seguintes componentes: Posição, Forma e Intensidade [100]. A posição dos picos de Bragg é estabelecida a partir da Lei de Bragg, como é descrita na Equação 3.3:

$$\theta = \arcsen\left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}}\right) \quad (3.3)$$

que é função do comprimento de onda da radiação e das distâncias interplanares.

A intensidade dos picos de Bragg é uma função da periodicidade dos centros de espalhamentos, ou seja, célula unitária do composto, enquanto que a forma dos picos é representada por uma função perfil “*peak-shape*” [101].

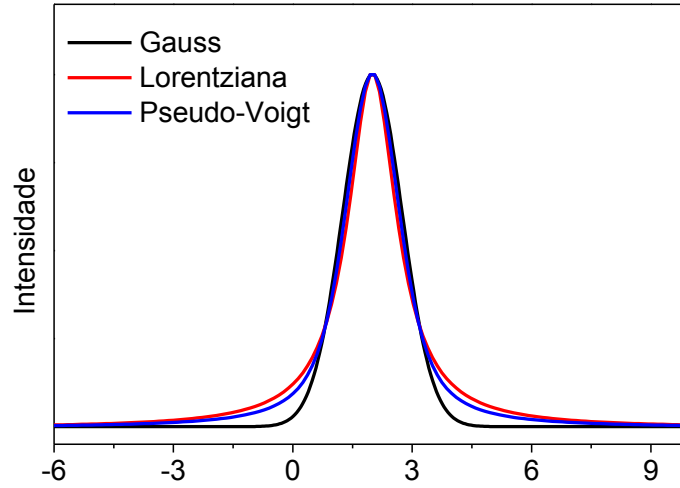


Figura 8: representação gráfica das funções Gaussiana, Lorentziana e Pseudo-Voigt (normalizada).

As funções de perfil mais utilizadas para descrever a forma dos picos de difração, são: Gaussiana, Lorentziana e Pseudo-Voigt [102], como pode ser visto na Figura 8. As funções que descrevem as intensidades dos picos de difração em função do ângulo de Bragg são descritas pelas seguintes expressões:

$$G(2\theta) = \frac{2}{H} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-4 \ln 2}{H^2} (2\theta - 2\theta_h)^2 \right) \quad , \quad (3.3)$$

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H} \left[1 + \frac{4(\sqrt{2}-1)}{H^2} (2\theta - 2\theta_h)^2 \right]^{-1} \quad , \quad (3.4)$$

$$PV(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1-\eta) G(2\theta, H) \quad , \quad (3.5)$$

onde H representa a largura a meia altura dos picos de difração. A função Pseudo-Voigt é uma combinação linear das funções de Gauss com a de Lorentz, onde em sua expressão surge um termo de peso de cada uma dessas funções, representado por η [102].

2.5 Tamanho de Cristalito por Difração

Segundo Scherrer, através das medidas de difração de raios X é possível estimar o tamanho médio do cristalito (D) através da medida do alargamento do pico a meia altura (FWHM – do inglês Full Width at Half Maximum), como mostra a Figura 9. A equação que descreve este comportamento é conhecida como equação de Scherrer, e é escrita como [103]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{sc} \cos \theta} \quad (3.6)$$

onde a constante k depende da forma do tamanho do cristalito ($k = 0.9$ - assumindo o grão em forma circular), β_{sc} é a largura a meia altura do pico, λ é o comprimento de onda da radiação Cu - K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e θ é o ângulo de difração de Bragg do pico.

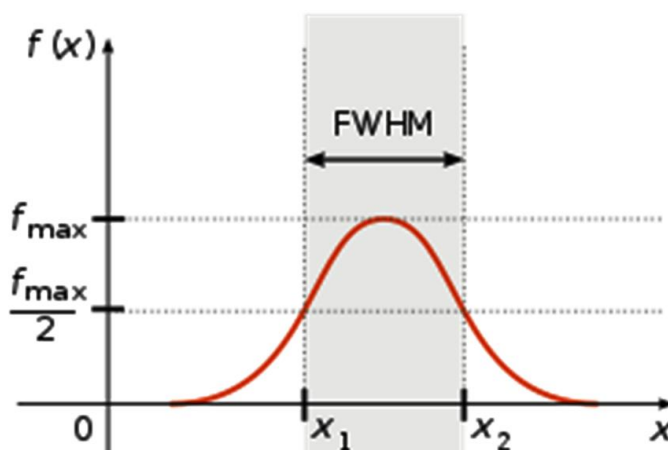


Figura 9: Alargamento do pico a meia altura (FWHM).

Na equação 3.6, o parâmetro β_{sc} possui uma contribuição instrumental que deve ser eliminada, e para isso aplica-se os valores da FWHM de uma amostra padrão, como mostra a equação 3.7:

$$\beta_{s_c} = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{ins}}^2} \quad (3.7)$$

onde o β_{exp} é a largura à meia altura obtida diretamente do pico de difração da amostra padrão e β_{ins} é a largura à meia altura instrumental [104].

No entanto, nas nanopartículas, o alargamento dos picos de difração, além de depender do tamanho médio dos cristalitos (D) também está relacionado com a deformação, conhecido como strain (ε). Neste caso, é conveniente usar o método de Williamsom-Hall (W-H) para obter o tamanho do cristalito e strain das amostras.

A análise de Williamsom-Hall (W-H) a largura a meia altura dos picos de difração também sofre um aumento devido às deformações induzida pelo strain que possui uma relação com o ângulo de difração [105], que é expresso como:

$$\beta_{\varepsilon} = 4\varepsilon \tan \theta \quad (3.8)$$

onde ε é o strain. Desta forma, o método de W-H faz uma combinação entre o tamanho do cristalito (da equação de Scherrer) e o strain, através da expressão matemática:

$$\beta = \beta_{s_c} \pm \beta_{\varepsilon} \quad (3.9)$$

Substituindo então as equações 3.6 e 3.8 na equação 3.9, temos:

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (3.10)$$

Após manipulação matemática, chegamos à expressão proposta por W-H, escrita como:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (3.11)$$

A análise pelo método de W-H é feita plotando um gráfico de $\beta \cos \theta$ versus $\sin \theta$, em que através do ajuste linear dos pontos é possível separar a contribuição associada ao tamanho do cristalito e do strain. Nesse caso, o coeficiente linear da reta é usado para obter o tamanho de cristalito e o coeficiente angular para obter o strain. Desta forma, quando o coeficiente angular tem sinal positivo, significa que ocorreu uma expansão da rede cristalina, no entanto, quando é negativo, significa que ocorreu uma contração da estrutura cristalina [106].

2.6 Método de Refinamento Rietveld

O método de refinamento de Rietveld é de extrema importância para obtenção de diversos parâmetros que caracterizam as fases presentes e a estrutura cristalina, como por exemplo: parâmetro de rede, fator de ocupação, posições atômicas, quantificação ou não de fases cristalinas, bem como a largura a meia altura dos picos (FWHM – do inglês *Full Width at Half Maximum*), entre outros [107].

O refinamento pelo método de Rietveld tem como característica fundamental o ajuste teórico de um padrão experimental de difração de raios X (DRX), de maneira a extrair as informações relacionadas à estrutura cristalina do material. A diferença entre o padrão teórico e experimental é minimizada variando os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados [108]. A quantidade a ser minimizada no processo é expressa por:

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i [y_i(\text{exp}) - y_i(\text{cal})]^2 \quad (3.12)$$

Onde, w_i é o peso de cada ponto observado da intensidade de difração, e $y_i(\text{exp})$ e $y_i(\text{cal})$ são, respectivamente, as intensidades experimental e calculada no i-ésimo ponto. Onde, a função $y_i(\text{cal})$ é escrita como:

$$y_i(cal) = S \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + Y_{bi} \quad (3.13)$$

Sendo S o fator de escala, K representa os índices de Miller (hkl), L_K é uma função que depende do fator de polarização de Lorentz e da multiplicidade, P_K é a função de orientação preferencial, F_K é o fator de estrutura da K -ésima reflexão, ϕ é a função perfil de reflexão, A é o fator de absorção, e Y_{bi} é a intensidade de background para o i -ésimo ponto [109].

Durante o processo do refinamento é necessário verificar a qualidade do ajuste realizado. Para isso, deve-se observar alguns índices, como por exemplo, o R ponderado (R_{wp}), R esperado (R_{exp}) que é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} , e o χ^2 conhecido por “*Goodness of fit*”, que é o parâmetro de qualidade da função escolhida para o ajuste, que inicia com um valor grande e vai convergindo no processo de refinamento para um valor próximo de 1, sendo este um valor ideal [110]. Os erros R_{wp} e R_{exp} são escritos como:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_i(0) - y_i(c))^2}{\sum_i w_i (y_i(0))^2} \right]^{1/2} \quad (3.14)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i (y_i(0))^2} \right]^{1/2} \quad (3.15)$$

onde N é o número de pontos medidos e P é o número de parâmetros de mínimos quadrados.

Para encontrar o índice χ^2 , que é um dos índices mais utilizados para determinar a qualidade do refinamento, fazemos a razão entre a equação (3.14) e (3.15), desta maneira, encontramos:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3.16)$$

2.7 Espectroscopia de Impedância

O conceito de impedância está associado à aplicação de uma tensão alternada na amostra a ser analisada que é modelada como sendo um circuito, onde podem estar presentes resistores, indutores e capacitores. Todos estes, contribuem para o aumento da resistividade. A soma de todas as contribuições resistivas é denominada de impedância [111].

A espectroscopia de impedância teve origem através do trabalho clássico de K. S. Cole e R. H. Cole, publicado em meados de 1940 [112]. De maneira simplista a técnica de medida consiste em submeter à amostra localizada entre dois eletrodos, a estímulos elétricos e observar a resposta elétrica do material, que pode estar associada à amostra de fato, bem como à interface entre ela e os eletrodos.

Quando o estímulo aplicado é um potencial alternado do tipo $V^*(\omega) = V_0 e^{i\omega t}$, a corrente elétrica alternada de resposta será do tipo $I^*(\omega) = I_0 e^{i(\omega t + \varphi)}$, onde φ é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica. Desta maneira, a Impedância pode ser definida através da generalização da Lei de Ohm, que além da oposição da corrente alternada devido a um resistor (R), teremos à oposição de corrente devido a um capacitor (C) e/ou indutor (L), que são as reatâncias capacitivas ($X_C = 1/\omega C$) e indutivas ($X_L = \omega L$). Em termos de energia dissipada, a diferença entre resistência e reatância está que numa resistência a energia é dissipada unicamente na forma de calor, enquanto que na reatância a energia é armazenada periodicamente em campos elétricos (no caso de um capacitor) ou magnéticos (no caso de um indutor) sem que haja perdas por calor, ou seja, a ação conjunta entre resistências e reatâncias é definida como impedância [113].

Na formulação matemática a impedância pode ser expressão como:

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)}, \quad (3.17)$$

o asterisco (*) significa que as grandezas que estamos tratando são números complexos, e desta forma podemos escrever no formalismo cartesiano como:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (3.18)$$

Onde, $j = \sqrt{-1}$ é o imaginário puramente complexo. Como Z^* é um número complexo, podemos representá-lo utilizando o artifício matemático do plano de Argand-Gauss ($Z'' \times Z'$), em que geralmente é chamado de diagrama de Nyquist ou Cole-Cole [114], como é mostrado na Figura 10.

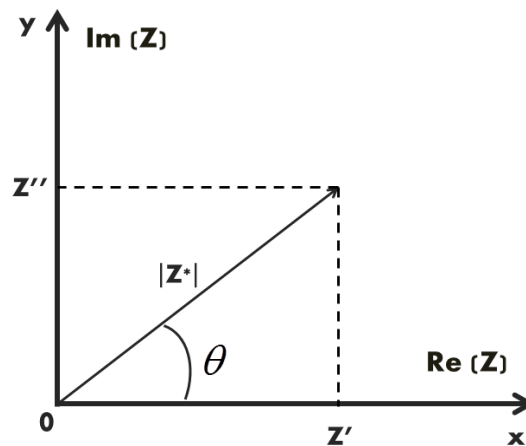


Figura 10: Diagrama de Argand-Gauss para a impedância.

Onde θ é o ângulo da fase, Z' é a fase real, e Z'' a fase imaginária. Podemos representa-los da seguinte forma:

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (3.19)$$

$$Z' = \operatorname{Re}(Z^*) = |Z^*| \cos \theta \quad (3.20)$$

$$Z'' = \text{Im}(Z^*) = |Z^*| \sin \theta \quad (3.21)$$

Desta maneira, a magnitude da Impedância $|Z|$ será dada por:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (3.22)$$

Com os dados experimentais coletados através da medida de impedância, é possível ajustar as curvas através de circuitos equivalentes, que podem ser combinações de resistores (R), capacitores (C), e indutores (L). Desta maneira, as contribuições dielétricas de grão e contorno de grão podem ser descritas por circuitos RC, como pode ser visto na Figura 11, com os componentes paralelos entre si e associados em série onde também pode haver outra resistência em série [115].

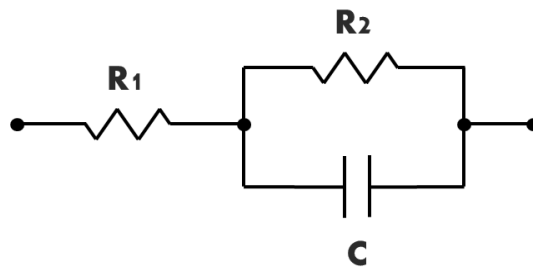


Figura 11: Circuito RC composto por duas resistências (R1 e R2) e um capacitor (C).

A impedância para esse caso é escrita por:

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (3.23)$$

Como $Z^*(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega)$, podemos reescrever a equação (3.23) como:

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R}{1 - (\omega\tau)^2} - i \frac{R\omega\tau}{1 - (\omega\tau)^2} \quad (3.24)$$

onde $\tau = RC$ é o tempo de relaxação. Representando $Z^*(\omega)$ em função de $Z'(\omega)$, através da equação (3.24), obtemos que:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (3.25)$$

Esta equação representa uma circunferência de raio $R/2$ e centro em $R/2$, que no diagrama de cole-cole (plano complexo) nos fornece um semicírculo, onde o diâmetro equivale ao valor de resistência elétrica (R), como mostra a Figura 12.

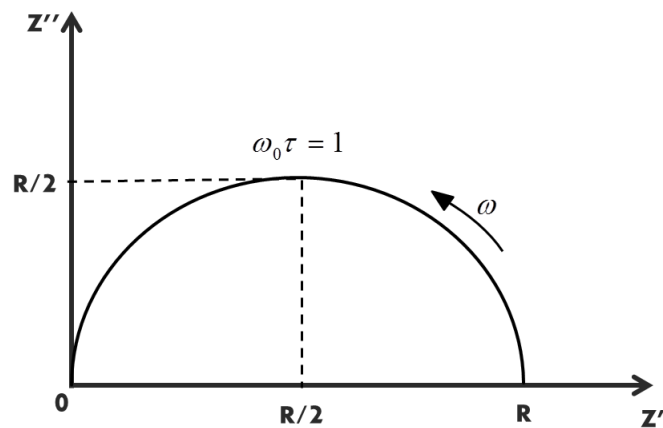


Figura 12: Diagrama de impedância no plano complexo, com o centro do semicírculo localizado sobre o eixo das abscissas.

No semicírculo cada ponto representa um valor de frequência, e no valor da frequência de relaxação ω_0 , que corresponde ao ponto máximo do semicírculo, podemos obter o valor da resistência, pela relação:

$$Z' = Z'' = \frac{R}{2} \quad (3.26)$$

Com a medida de Impedância também é possível quantificar o efeito da relaxação dielétrica no material, e a grandeza que se relaciona com esse fenômeno é a permissividade complexa ε^* , dada por:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (3.27)$$

Onde, a parte real ε' é a permissividade relativa ou constante dielétrica, e a parte imaginária ε'' significa o fator de dissipação dielétrica do material.

A perda dielétrica $tg(\delta)$ é um parâmetro importante na caracterização de materiais dielétricos, o qual pode quantificar o potencial de aplicabilidade tecnológica. Essa quantidade é expressa por:

$$tg(\delta) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (3.28)$$

Além da impedância e da permissividade, existem outras duas grandezas básicas importantes que podem ser obtidas através dessa técnica, que são: módulo elétrico ($M^* = M' + jM''$) e admitância ($Y^* = Y' + jY''$). Estas quatro grandezas estão correlacionadas entre si, e podem ser expressão pelas equações mostradas na Tabela 3.

Tabela 2: Relação entre as quatro grandezas elétricas [111].

	M^*	Z^*	Y^*	ε^*
M^*	M^*	μZ^*	μY^{*-1}	ε^{*-1}
Z^*	$\mu^{-1} M^*$	Z^*	Y^{*-1}	$\mu^{-1} \varepsilon^{*-1}$
Y^*	μM^{*-1}	Z^{*-1}	Y^*	$\mu \varepsilon^*$
ε^*	M^{*-1}	$\mu^{-1} Z^{*-1}$	$\mu^{-1} Y^*$	ε^*

Onde, $\mu = i\omega C_0$ é o fator de inter-relação, em que C_0 é a capacitância no vácuo. Sabendo a relação que existe entre ε^* e Z^* , como mostrado na Tabela 3, podemos agora escrever a constante dielétrica complexa como:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega\varepsilon_0 \frac{A}{\eta} Z^*(\omega)} \quad (3.29)$$

Onde, ε_0 é a constante dielétrica no vácuo, η é a espessura da amostra e A é a área dos eletrodos na amostra. Ou ainda, sabendo que $\omega = 2\pi f$ e $Z^* = Z' + iZ''$, rescrevendo nas partes real e imaginária temos:

$$\varepsilon'(f) = \frac{1}{2\pi f \varepsilon_0 \left(\frac{A}{\tau}\right) Z''} \quad (3.30)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{2\pi f \varepsilon_0 \left(\frac{A}{\tau}\right) Z'} \quad (3.31)$$

Desta forma, com os valores experimentais de Z' e Z'' e sabendo as dimensões da amostra, é possível caracterizar a permissividade dielétrica em função da frequência de excitação através das equações 3.30 e 3.31.

2.8 Espectroscopia na região do UV-Vis

O princípio básico da técnica de espectroscopia UV-Vis consiste em incidir sobre uma amostra uma radiação eletromagnética cujo comprimento de onda varia entre o ultravioleta ao infravermelho próximo através de um caminho óptico com a radiação passando através da amostra. A radiação incidente I_0 e transmitida I são coletadas por fotodetectores através de um software específico que produz gráficos

relativos a razão entre a radiação incidente e transmitida em função do comprimento de onda λ da radiação [116]. Um esquema bem simplista deste princípio pode ser visto na Figura 13.

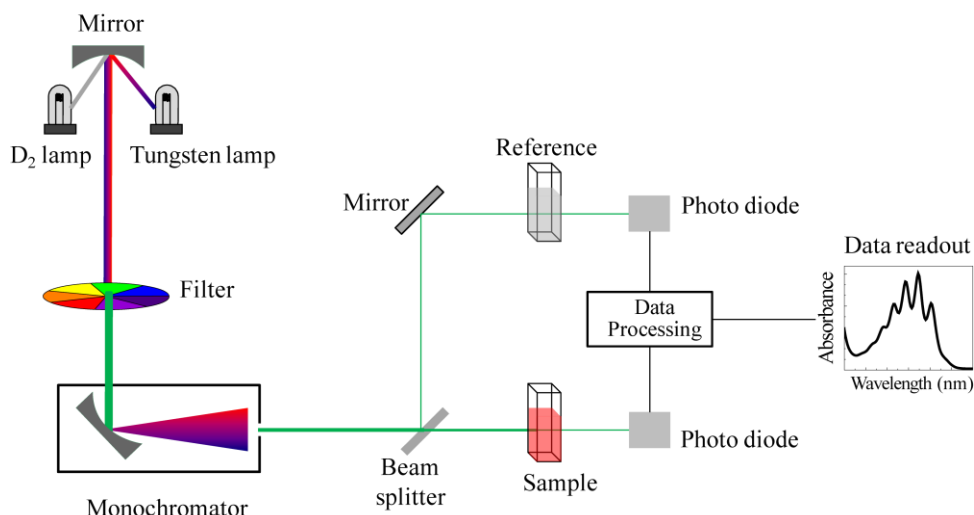


Figura 13: Esquema do princípio de absorção de um material [116].

A razão entre a intensidade de luz transmitida I e a intensidade de luz incidente I_0 , é a capacidade de transmitir do material, ou transmitância [117], que pode ser expressa como.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.32)$$

A absorbância do material, que é a capacidade de absorver, está relacionada com a transmitância de forma logarítmica, sendo:

$$A = -\log T \quad (3.33)$$

Ou seja, quanto maior a absorbância, menor a transmitância, e vice-versa.

Com o auxílio desta técnica, através dos resultados obtidos, é possível mensurar o gap óptico de um material a partir da equação de Tauc [118], escrita como:

$$(\alpha h\nu)^{1/r} = B(h\nu - E_g) \quad (3.34)$$

Onde, α é o coeficiente de absorção do material dado por $2.303\left(\frac{A}{d}\right)$, com A sendo a absorbância e d a espessura da amostra, $h\nu$ é a energia do fóton, B é uma constante de proporcionalidade, r pode assumir dois valores que está relacionado com as transições entre a banda de valência e a banda de condução, sendo $\frac{1}{2}$ para transições diretas e 2 para transições indiretas, e E_g é a energia de gap óptico do material. Essa energia de gap é a energia mínima necessária para que os elétrons sejam promovidos da banda de valência para a banda de condução.

Como mostra a equação (3.34), para obter a energia de gap é necessário fazer uma extrapolação da curva do gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/r}$ versus $h\nu$, onde E_g corresponde ao valor que a reta toca o eixo y quando $\alpha h\nu = 0$.

Capítulo 3

METODOLOGIA

3.1 Preparação das amostras

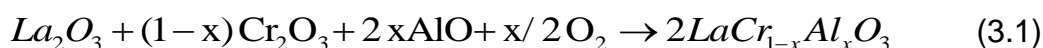
No presente trabalho, as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$) foram preparadas pelo método da combustão utilizando a ureia como combustível da reação. Este método consiste basicamente em misturar os sais dos metais desejados para obter uma solução, com suas razões estequiométricas devidamente calculadas. Usualmente os sais utilizados são nitratos, pois os mesmos possuem uma elevada solubilidade em água. A principal vantagem do método da combustão é que a energia liberada na reação pode ser capaz de fornecer o calor necessário para obtenção da fase desejada sem a necessidade de tratamento térmicos posteriores, ou seja, a combinação dos nitratos com o combustível orgânico provoca uma ignição que se propaga rapidamente para todo o material liberando calor e favorecendo a formação da fase desejada [119].

Os reagentes utilizados para a preparação das amostras podem ser visualizados na Tabela 3.

Tabela 3: Reagentes utilizados na preparação das amostras.

Reagentes	Fórmula química
Nitrato de Lantânio	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nitrato de Cromo	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Nitrato de Alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Uréia	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$

Os nitratos de lantânio, cromo e alumínio foram pesados em quantidades estequiométricas, calculadas através da equação química balanceada como mostra a equação 3.1, para concentrações de $x = 0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$; e em seguida dissolvidos em um béquer com água destilada. Posteriormente foi adicionada a ureia como o combustível da reação.



Para facilitar a diluição dos sais e evaporar o excesso de água para obter um gel, a solução foi aquecida a 100°C para evaporação do excesso de água e para formação de um gel. Após a formação do gel, a temperatura foi elevada para 300°C , onde ocorre uma reação auto-propagante de combustão. Ao término da combustão, foi obtido um pó fino cuja coloração varia de acordo com o valor de x (concentração de Al), sendo de coloração branca para maiores concentrações de alumínio – Al > 50%, amarelada para uma concentração de 50% e esverdeada para menores concentrações de alumínio – Al < 50%.

Após a obtenção das amostras $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$) em forma de pó, as mesmas foram calcinadas a 500°C durante 12h para eliminar os resíduos orgânicos proveniente da queima incompleta do combustível durante a reação por combustão. Para a obtenção da fase desejada, as amostras foram posteriormente levadas a um tratamento térmico a 1300°C durante 12 horas.

Todo o processo de preparação e sinterização pode ser visto de forma esquemática e resumida no fluxograma mostrado na Figura 14.

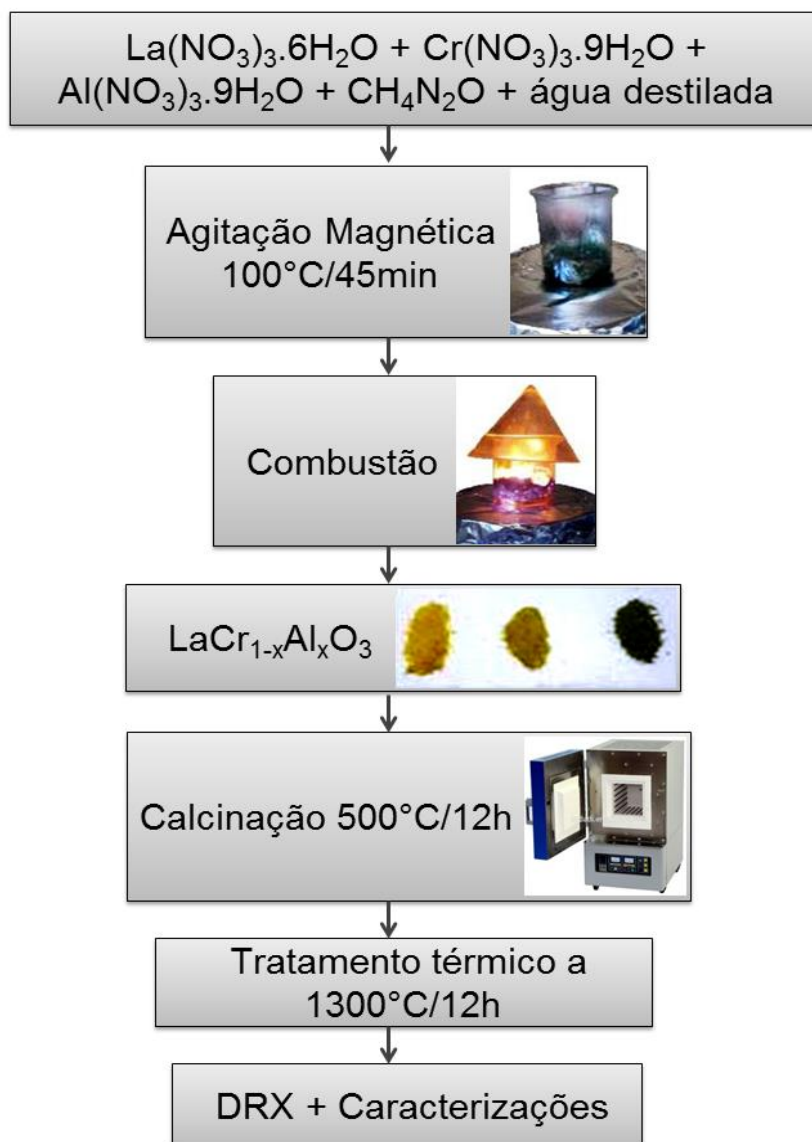


Figura 14: Fluxograma do processo de preparação e sinterização das amostras.

3.2 Medidas de DRX

Após a obtenção das amostras na forma de pó, medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas com o intuito de analisar a fase cristalina formada para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$). Todas as medidas foram obtidas utilizando um Difratorômetro Bruker *D8-advanced* com detector linear (*linskeye*) de 192 canais com fenda de 0,6 mm, operando com tensão de aceleração de 40kV e corrente 40 mA, como mostra a Figura 15. As medidas foram feitas no

modo contínuo ($\theta-2\theta$) com steps de $0,018^\circ$ e tempo de contagem de 0,5s no intervalo de 20 a 80° .

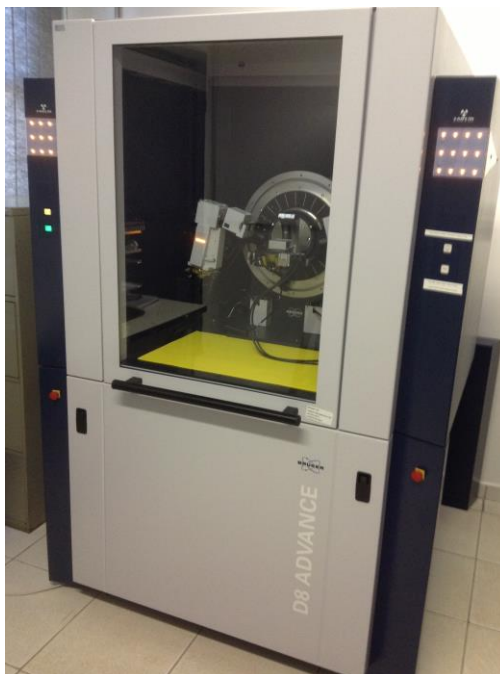


Figura 15: imagem do Difratorômetro da Bruker *D8-advanced*.

3.3 Ajuste pelo método de Refinamento Rietveld

Para a realização dos ajustes pelo método de refinamento Rietveld foi utilizado o software GSAS com a interface EXPGUI [120], mostrado na Figura 16. Este software apresenta uma interface relativamente fácil de trabalhar, porém os parâmetros de ajustes são muitos, tais como: parâmetros de rede (a , b , c , α , β , γ), posições atômicas (x , y , z), ocupação dos sítios atômicos, fator de escala, parâmetros térmicos, parâmetro térmico isotrópico global, orientação preferencial, função background, e parâmetros do perfil do pico (U , V e W) [108].

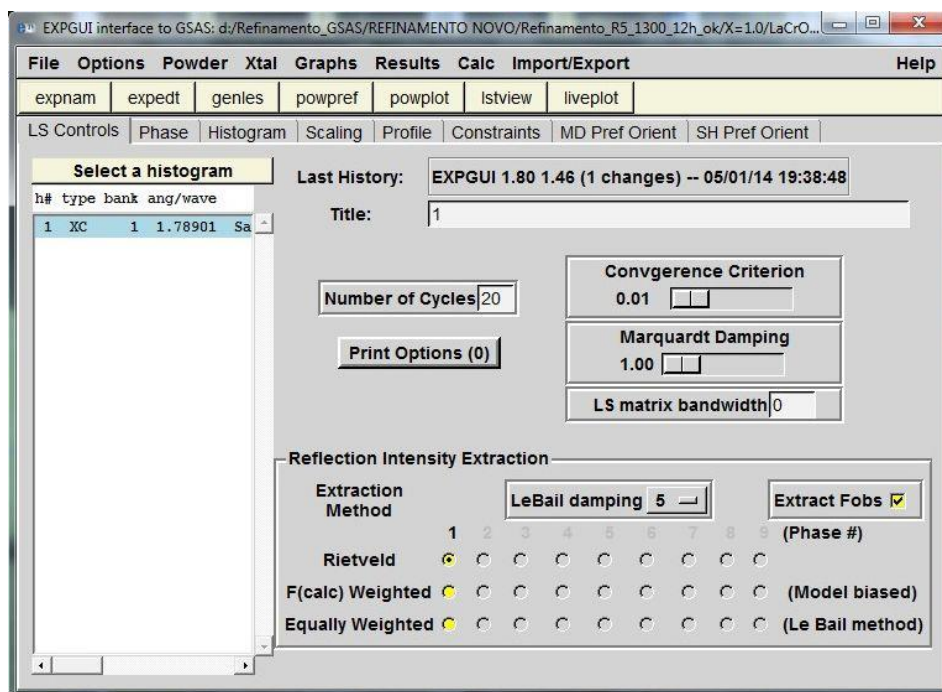


Figura 16: Imagem da interface EXPGUI, utilizado para realizar o refinamento Rietveld das amostras.

Para executar o software, basicamente é necessário inserir informações como dados de entrada que são o comprimento de onda do feixe de raios X usado na análise, os dados da estrutura cristalina tomada como modelo que pode ser obtida através de um arquivo com extensão *cif* (do inglês - *Crystallographic Information File*), e valores iniciais de todos os parâmetros variáveis citados acima.

3.4 Medidas de Impedância

As medidas de espectroscopia de Impedância foram realizadas à temperatura ambiente para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$) em forma de pastilha, como mostra a Figura 17. Para isso foi utilizado um Potenciostato/Galvanostato PGSTAT100N da Metrohm Autolab, acoplado a um Módulo de espectroscopia de impedância eletroquímica FRA32M (Figura 18), o que

permite a realização das medidas de impedância em combinação com o Potenciostato, operando em um intervalo de frequência de $0,1 - 4,0 \times 10^5$ Hz, com uma amplitude de tensão máxima de 0.30 V. As medidas foram obtidas através do software NOVA 2.1 também da Metrohm Autolab, o que nos permite obter as curvas de impedância bem como realizar a análise das mesmas.

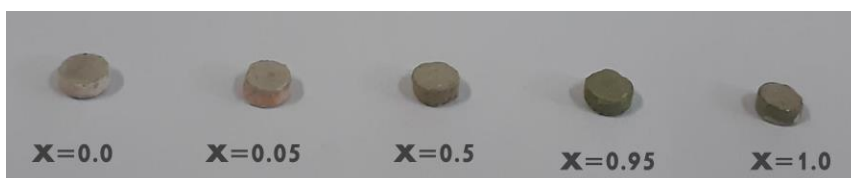


Figura 17: Pastilhas das amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $0,05$; $0,5$; $0,95$ e $1,0$) utilizadas nas medidas de espectroscopia de impedância.



Figura 18: Potenciostato/Galvanostato PGSTAT100N da Metrohm Autolab, acoplado com um Módulo de espectroscopia de impedância eletroquímica FRA32M, utilizado na realização das medidas de impedância para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $0,05$; $0,5$; $0,95$ e $1,0$) à temperatura ambiente.

3.5 Obtenção das curvas IV

As curvas de tensão versus corrente (IV) foram obtidas através do método das duas pontas, a qual foi utilizada uma unidade de medida e fonte SMU (do inglês - Source/Measure Unit) da Keysight B2901A da Agilent, como mostra a Figura 19(a), onde foi aplicada uma tensão de 0,0 a 5,0 volts. Para a realização das medidas IV foi construído um aparato, ou suporte, para colocar as amostras em formato de pastilha, pintadas com tinta de prata nas duas superfícies. O aparato construído é mostrado na Figura 19(b). Ressaltando que, este aparato também foi utilizado para a realização das medidas de espectroscopia de impedância.

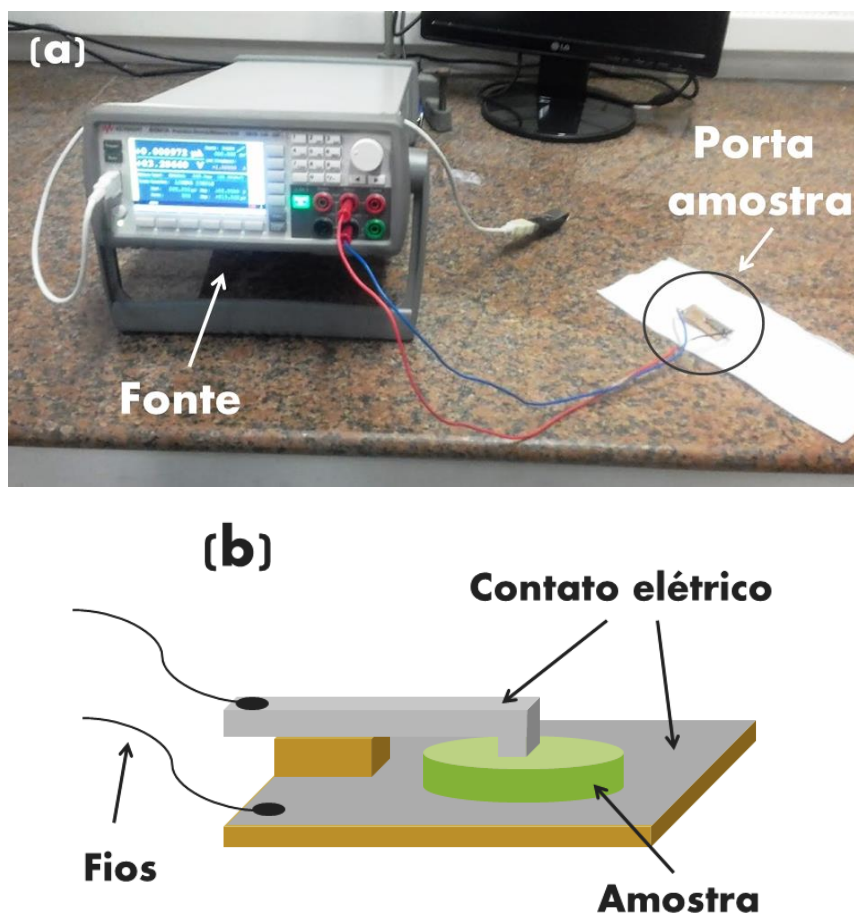


Figura 19: (a) Imagem do aparato utilizado para a obtenção das curvas de I-V, composto por uma fonte tensão-corrente, e (b) esquema do porta amostra construído.

3.6 Medidas de absorção na região UV-Vis

As medidas de espectroscopia de absorção na região de UV-Vis foram realizadas utilizando um espectrômetro UV-Vis VARIAN modelo CARY 50 (ver a Figura 20), obtendo espectros no modo de absorbância e transmitância para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $0,05$; $0,5$; $0,95$ e $1,0$), na região espectral de 200 nm a 800 nm.



Figura 20: Espectrômetro UV-Vis VARIAN modelo CARY 50 utilizado na realização das medidas nas amostras $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $0,05$; $0,5$; $0,95$ e $1,0$).



Figura 21: Imagem das amostras $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $0,05$; $0,5$; $0,95$ e $1,0$) dispersas em glicerina.

As amostras (pó calcinado) foram dispersas em glicerina ($C_3H_8O_3$) com concentração molar fixada em 0,01 mol/L, como pode ser visto na Figura 21, e agitadas em ultrassom durante 10 min. No momento da realização das medidas, a amostra é adicionada em uma cubeta, onde para nosso caso foram utilizadas duas cubetas de quartzo (K22-135-G) com caminho óptico de 10 mm e volume de 3,5 mL, onde a primeira é utilizada para colocar a glicerina pura, para ter como referência, e a segunda é utilizada para colocar a amostra que se deseja medir.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Difratomogramas de Raios X

A Figura 22 mostra os difratogramas de raios X obtidos para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $0,05$; $0,5$; $0,95$ e $1,0$) imediatamente após a obtenção do material pelo método da combustão, que chamamos de pós-combustão. Através dos difratogramas podemos observar claramente que para as amostras com 0 e 5% de Al a fase desejada foi formada logo após a combustão, no entanto, para as amostras com 50; 95 e 100% de Al, ainda não apresentaram a fase desejada após o processo de combustão.

Desta forma, se fez necessário à realização de um tratamento térmico com o intuito de obter a fase desejada em todas as amostras, bem como para eliminar os picos referentes às fases secundárias no material.

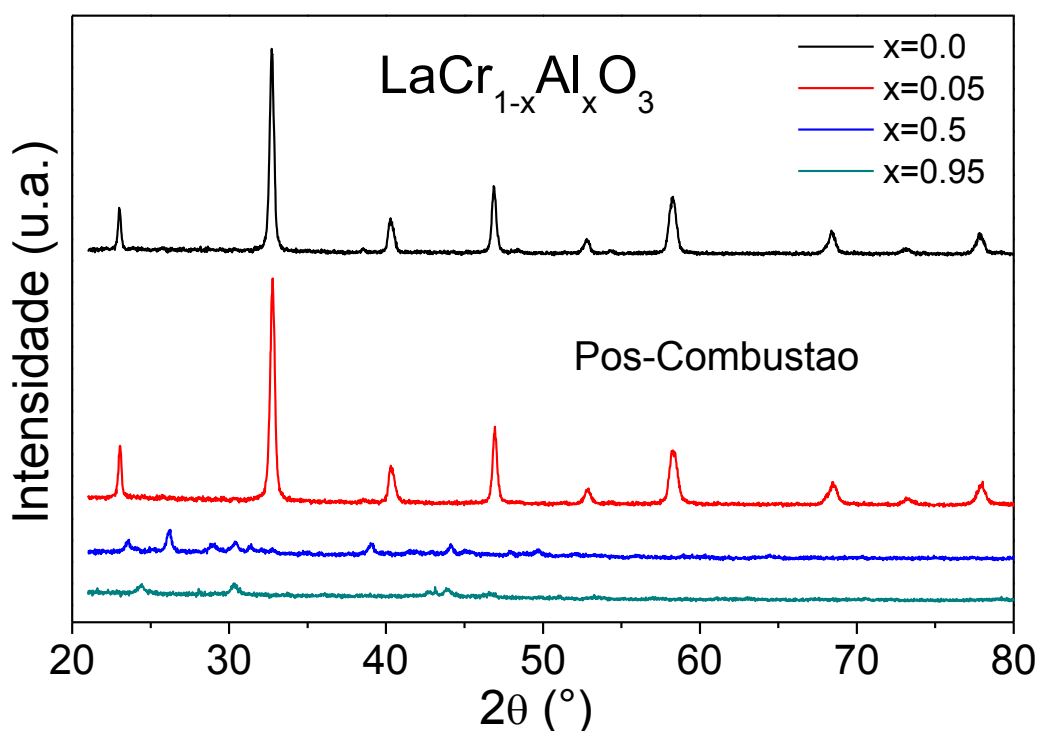


Figura 22: Difratogramas de Raios-X para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) pós-combustão.

A Figura 23 mostra os difratogramas de raios X obtidos para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$) tratadas termicamente à uma temperatura de 1300°C por 12 horas. Como pode ser observado as amostras com $x = 0,0$ e $0,05$ apresentaram uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial Pnma (62) que foram indexadas com o padrão ICSD (79344), já as amostras com $x = 0,5; 0,95$ e $1,0$ apresentaram uma estrutura romboédrica pertencente ao grupo espacial R-3c (167) indexadas com o padrão ICSD (164511).

É importante ressaltar que o tratamento térmico realizado teve como finalidade a obtenção de uma única fase, ou seja, a fase desejada para todas as amostras, porém fica evidente que para baixa concentração de Al ($x = 0,0$ e $0,05$) a fase desejada já é obtida logo após o processo da combustão, mostrando assim a eficiência do método para a obtenção dessas amostras.

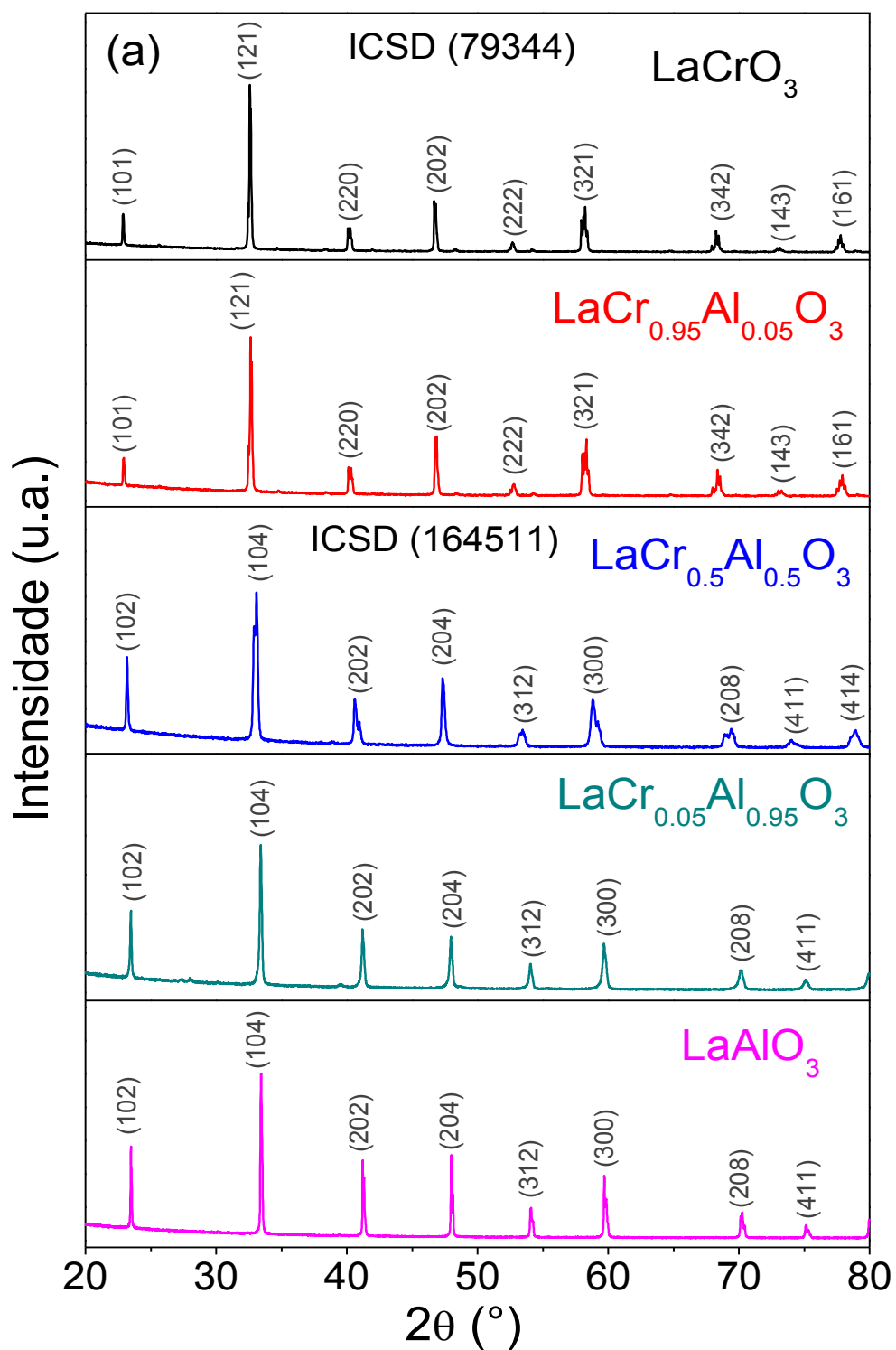


Figura 23: DRX para as amostras LaCrO_3 , $\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{O}_3$ e LaAlO_3 , tratadas termicamente a 1300°C por 12h.

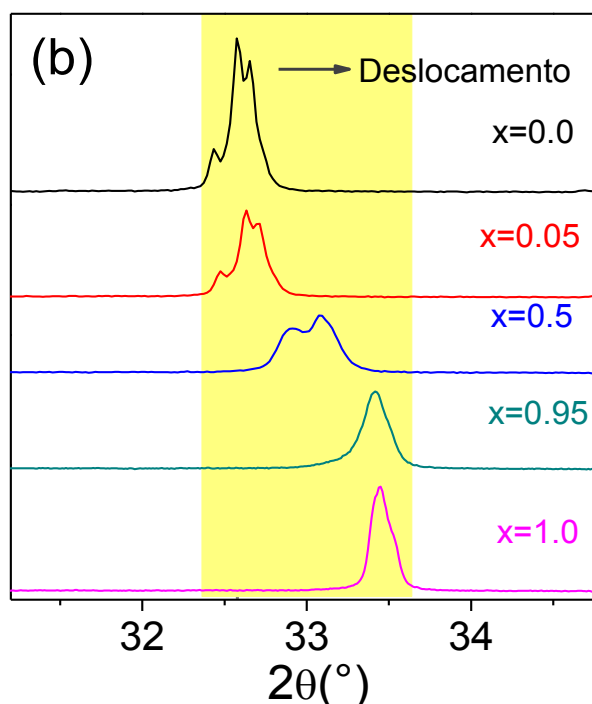


Figura 24: Deslocamento do pico principal da esquerda para a direita de acordo com o aumento da concentração de Al.

Podemos observar na Figura 24 que ocorre um deslocamento dos picos de difração da esquerda para a direita de acordo com o aumento da concentração de Al. Este deslocamento pode ser entendido pela diminuição dos parâmetros de rede devido à mudança do raio iônico do íon de Cr^{3+} ($R_{\text{Cr}^{3+}} = 0,615 \text{ \AA}$) pelo íon de Al^{3+} ($R_{\text{Al}^{3+}} = 0,535 \text{ \AA}$), de forma que esta substituição induz uma contração ou diminuição da rede cristalina, ocorrendo assim um deslocamento dos picos de difração.

4.2 Tamanho de cristalito e deformação por Difração

Como mencionado na seção 2.5, através das medidas de difração de raios X é possível estimar o tamanho médio de cristalito (D) e da deformação da estrutura (ϵ) através da medida do alargamento a meia altura dos picos.

A Figura 25 mostra o gráfico obtido através da aplicação do método W-H para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$) obtidas pelo método da

combustão. Através do ajuste linear da curva foi possível estimar o tamanho médio do cristalito (D) e o strain (ϵ) para cada amostra, como pode ser observado na Tabela 4. Observamos que o tamanho médio de cristalito tende a diminuir de acordo com o aumento da concentração de Al, variando de 20-103 nm, que está em concordância com resultados encontrados na literatura [58,121]. Os valores de strain tendem a aumentar até a amostra $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$, no entanto, para maiores concentrações de Al, tendem a diminuir, variando de 0,069 a 0,155%. Este resultado está de acordo com a transição estrutural presente no material [97].

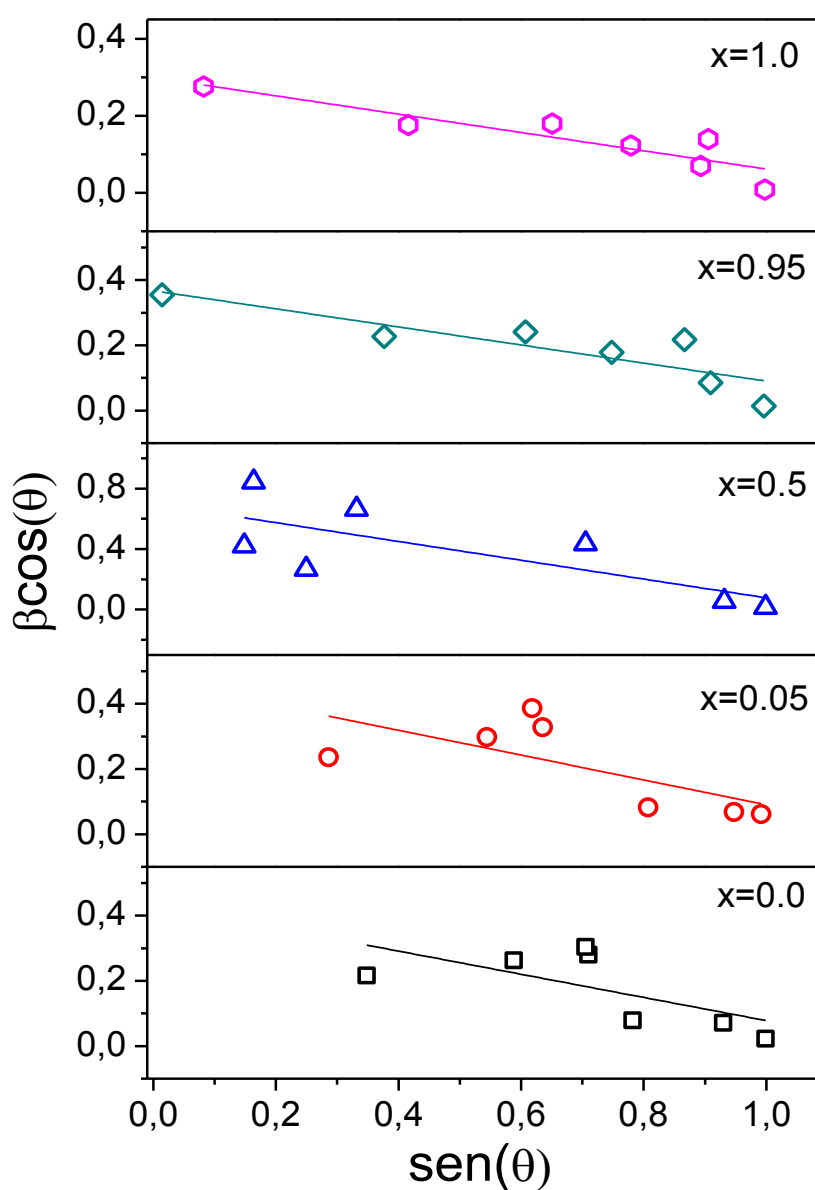


Figura 25: Gráfico do ajuste de Williamson-Hall (W-H) para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $0,05$; $0,5$; $0,95$ e $1,0$).

Como pode ser observado ainda na Figura 25, o comportamento do ajuste linear apresenta uma inclinação negativa para todas as amostras, o que indica a ocorrência de uma compressão na estrutura cristalina, que corrobora com o deslocamento dos picos de difração de acordo com o aumento da concentração de Al, como mostra a Figura 25. O valor negativo de ϵ que está relacionado com a inclinação da reta fitada, pode ser atribuído à diminuição das distorções dos octaedros, devido à substituição do íon de Cr^{3+} (raio iônico maior) pelo íon de Al^{3+} (raio iônico menor).

Tabela 4: Valores do tamanho médio de cristalito (D) e do strain (ϵ) calculados através da aplicação do método de Williamson-Hall para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$).

Amostras	$\epsilon(\%)$	D (nm)
LaCrO_3	- 0.089	103
$\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$	- 0.095	29
$\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$	- 0.155	20
$\text{LaCr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{O}_3$	- 0.069	38
LaAlO_3	- 0.059	46

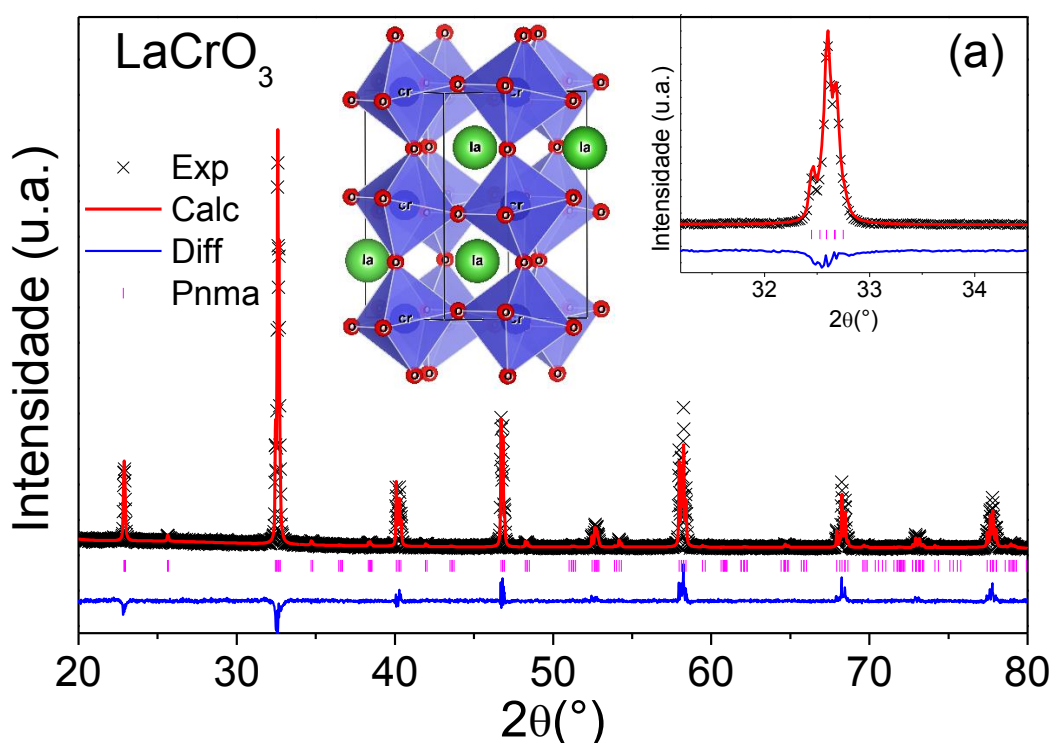
Além disso, observamos que os pontos das curvas experimentais não se ajustam muito bem com o ajuste linear, e esta ocorrência pode se relacionar com a não homogeneidade na formação de grão das amostras, ou seja, as partículas não apresentam formato aproximadamente esférico, mas provavelmente uma distribuição de tamanhos largos e/ou pontudos. Podemos destacar ainda a eficiência do método da combustão para a obtenção de nanomateriais.

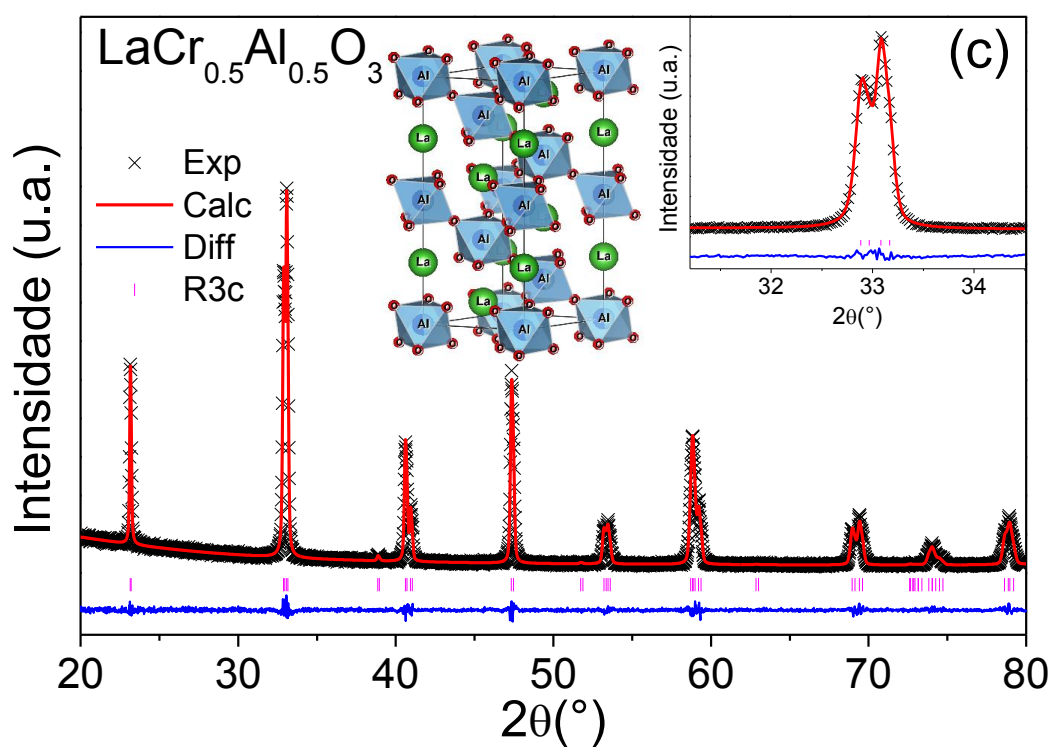
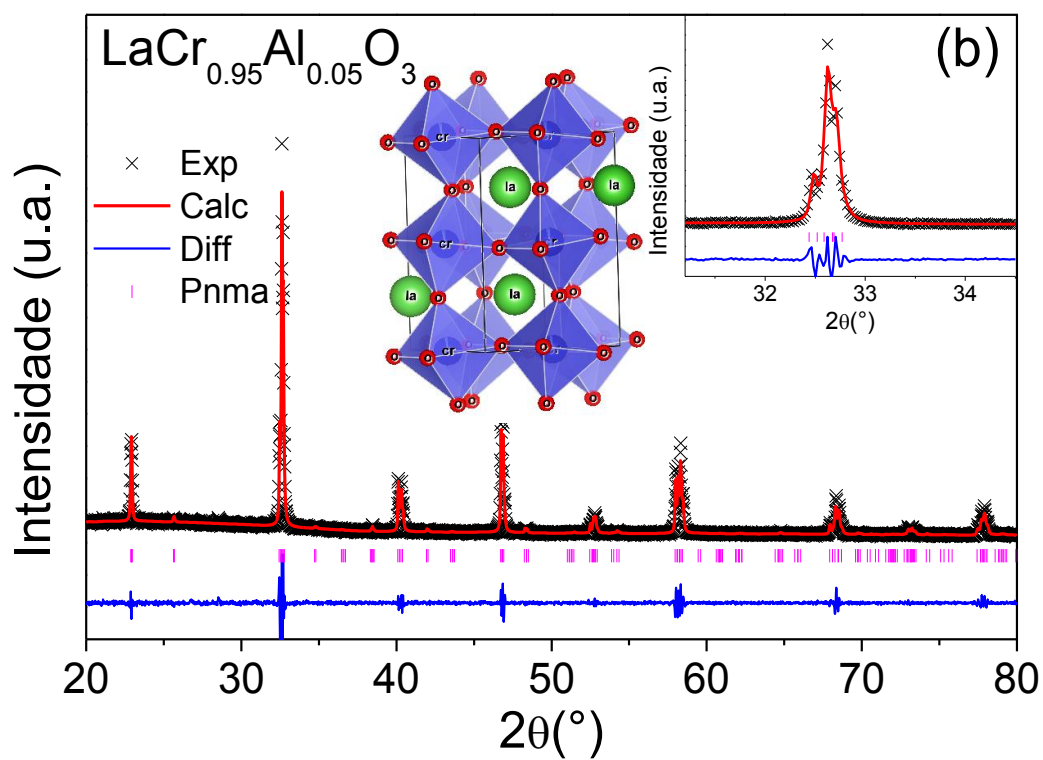
4.3 Refinamento Rietveld

Com o intuito de analisar detalhadamente a estrutura cristalina do material e extrair mais informações da mesma por meio das medidas de DRX, foi realizado o refinamento Rietveld após a obtenção dos difratogramas.

Observamos na Figura 26 os gráficos dos resultados dos refinamentos Rietveld para as amostras: (a) LaCrO_3 , (b) $\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$, (c) $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$, (d) $\text{LaCr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{O}_3$ e (e) LaAlO_3 , onde a cruz preta são os difratogramas de raios X, a linha vermelha é o ajuste do refinamento Rietveld e a linha azul é a diferença entre ambos. A ampliação no lado direito de cada gráfico, mostra o zoom do pico principal, onde é possível observar uma assinatura da transição estrutural presente no material.

A estrutura cristalina das amostras foi obtida utilizando o software VESTA através da importação dos dados do refinamento Rietveld, sendo as mesmas mostradas dentro de cada gráfico.





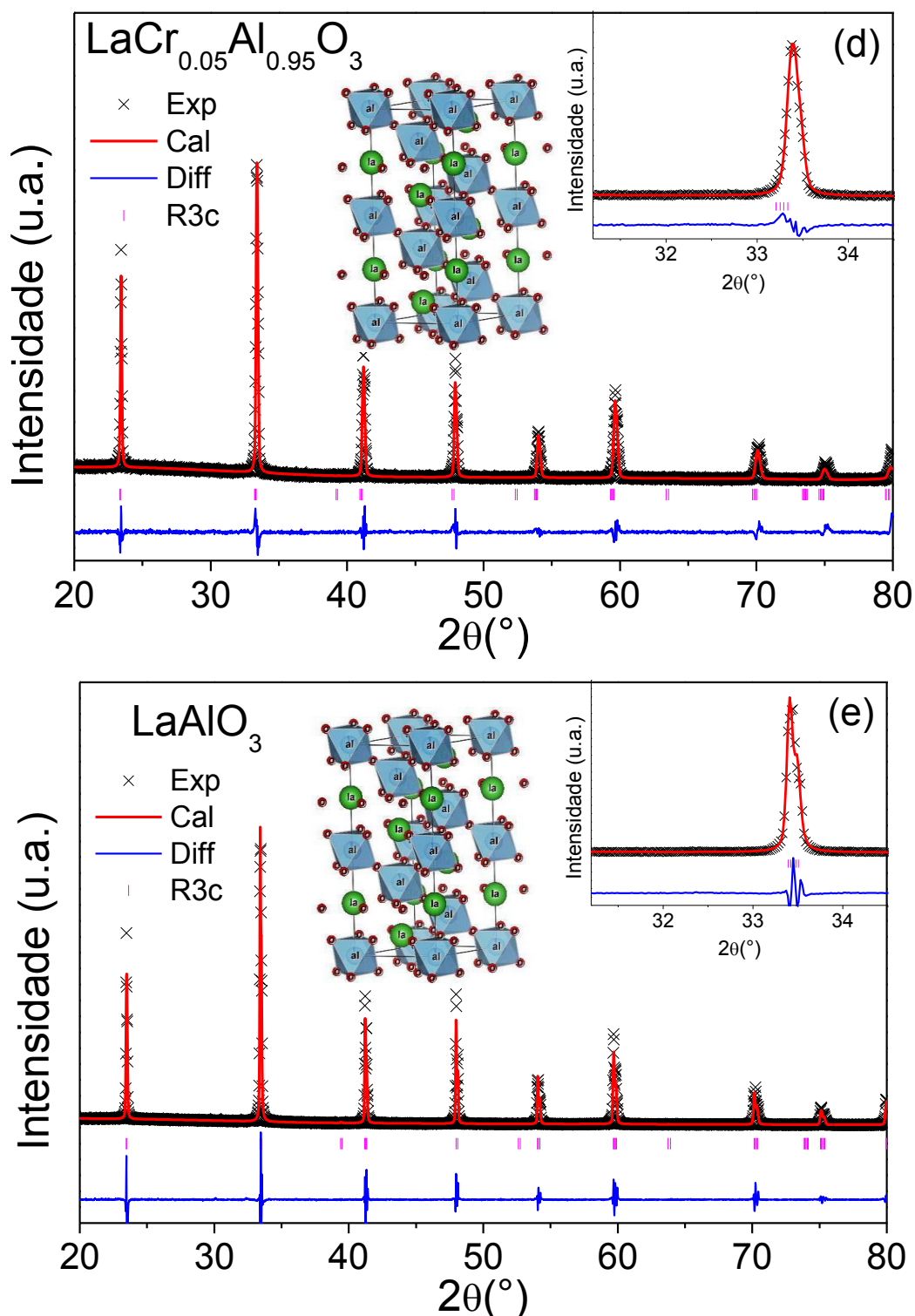


Figura 26: Difratogramas de raios X (cruz preta) com o refinamento Rietveld (linha vermelha) para as amostras (a) LaCrO_3 , (b) $\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$, (c) $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$, (d) $\text{LaCr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{O}_3$ e (e) LaAlO_3 . A diferença entre os dados experimentais e os padrões de refinamento Rietveld é dada pela linha azul. A ampliação no lado direito de cada amostra, mostra o zoom do pico principal, onde observamos uma

assinatura da transição estrutural. A estrutura cristalina dos compostos foi obtida usando o software VESTA utilizando os dados do refinamento Rietveld, e também é mostrada dentro do gráfico.

Tabela 5: Tabela com os resultados obtidos através do Refinamento Rietveld para as amostras LaCrO_3 , $\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$ e $\text{LaCr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{O}_3$.

Parâmetros	LaCrO_3	$\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$	$\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$	$\text{LaCr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{O}_3$	LaAlO_3
Space group	Pnma (62)			R-3c (161)	
<i>a</i> (Å)	5.4788	5.4723	5.4434	5.3846	5.3580
<i>b</i> (Å)	7.7578	7.7485	5.4434	5.3846	5.3580
<i>c</i> (Å)	5.5149	5.5125	13.2170	13.2156	13.1404
α (°)	90	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	90	90
γ (°)	90	90	120	120	120
Cr/Al-O1-Cr/Al	160.0090	162.5116	165.4505	171.9591	174.2018
Cr/Al-O2-Cr/Al	160.3196	160.4042	-	-	-
Cr/Al-Cr/Al (<i>c</i>)	3.8884	3.8743	3.8379	3.8100	3.7902
Cr/Al-Cr/Al (<i>b</i>)	3.8807	3.8837	-	-	-
<i>La x</i>	0.0200	0.0163	0	0	0
<i>y</i>	0.2500	0.2500	0	0	0
<i>z</i>	- 0.0040	0.0035	0.2500	0.2500	0.2500
<i>Uiso</i>	0.0038	0.0012	0.0125	0.0038	0.0038
(Cr,Al) <i>x</i>	0/-	0/0	0/0	0/0	-/0
<i>Y</i>	0/-	0/0	0/0	0/0	-/0
<i>Z</i>	0.5/-	0.5/0.5	0/0	0/0	-/0
Frac. Cr/Al	1.0/0.0	0.95/0.05	0.5/0.5	0.05/0.95	0.0/1.0
<i>Uiso</i>	0.0038	0.0012	0.0125	0.0038	0.0038
<i>O₁ x</i>	0.4930	0.4977	0.5450	0.5250	0.5250
<i>Y</i>	0.2500	0.2500	0.0000	0.0000	0.0000
<i>Z</i>	0.0610	- 0.0606	0.2500	0.2500	0.2500
<i>Uiso</i>	0.00377	0.00120	0.0125	0.0038	0.0038
<i>O₂ x</i>	0.2730	0.2985	-	-	-
<i>Y</i>	0.0360	0.5219	-	-	-
<i>Z</i>	0.7220	0.7357	-	-	-
<i>Uiso</i>	0.0038	0.0012	-	-	-
Volume (Å ³)	234.69	233.74	339.15	331.84	326.73
Density (gm/cm ³)	6.77	6.75	6.64	6.48	6.39
<i>R_p</i> (%)	9.03	9.21	5.34	8.26	8.19
<i>R_{wp}</i> (%)	11.33	12.75	6.97	11.26	12.18
χ^2	2.37	3.80	1.24	2.61	3.94

Todos os resultados provenientes do refinamento Rietveld podem ser observados na Tabela 5. Os valores obtidos são bastante satisfatórios, visto que os parâmetros que qualificam os ajustes R_p (%), R_{wp} (%) e χ^2 estão dentro de valores aceitáveis, com valores médios de 8,01 %; 10,89 % e 2,79, respectivamente.

Através dos resultados do refinamento Rietveld é possível observar a confirmação da transição estrutural de Ortorrômbica (Pnma) para Romboédrica (R-3c) ocasionados pela diminuição dos parâmetros de rede (a,b,c) de acordo com a substituição de Cr^{3+} por Al^{3+} na estrutura do LaCrO_3 . Quando substituímos íons de Cr^{3+} por íons de Al^{3+} na estrutura cristalina, é induzida uma diminuição das distorções dos octaedros, pois o raio iônico do Al ($R_{\text{Al}^{3+}} = 0,535\text{\AA}$) é menor que o Cr ($R_{\text{Cr}^{3+}} = 0,615\text{\AA}$) [97], que favorece uma diminuição do volume da célula cristalina quando consideramos a mesma estrutura, entretanto um aumento do volume quando ocorre a transição estrutural. Observamos ainda uma diminuição do comprimento de ligação Cr/Al-Cr/Al na direção cristalográfica c , além de um aumento dos ângulos Cr/Al-O1-Cr/Al de acordo com o aumento da concentração de Al.

Na Figura 27, é possível observar os ângulos de distorções dos octaedros BO_6 (Cr/Al-O1-Cr/Al) das estruturas cristalinas obtidas com o auxílio do software VESTA, através da importação dos resultados do refinamento Rietveld, para as amostras: (a) LaCrO_3 , (b) $\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$, (c) $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$, (d) $\text{LaCr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{O}_3$ e (e) LaAlO_3 , bem como as direções de rotações dos octaedros para a estrutura ortorrômbica (f) e romboédrica (g).

De forma resumida, a substituição de Cr^{3+} por Al^{3+} induz uma diminuição dos parâmetros de rede (a,b,c) que por consequência reflete em um aumento do ângulo Cr/Al-O-Cr/Al , que favorece a diminuição das distorções dos octaedros $(\text{Cr/Al})\text{O}_6$, e do comprimento de ligação Cr/Al-Cr/Al . Desta maneira a diminuição das distorções pelo efeito da substituição de Cr^{3+} por Al^{3+} reflete em uma rotação dos octaedros, que está de acordo com a descrição de Glazer [11], que pode ser observado de forma esquemática na Figura 27(f e g).

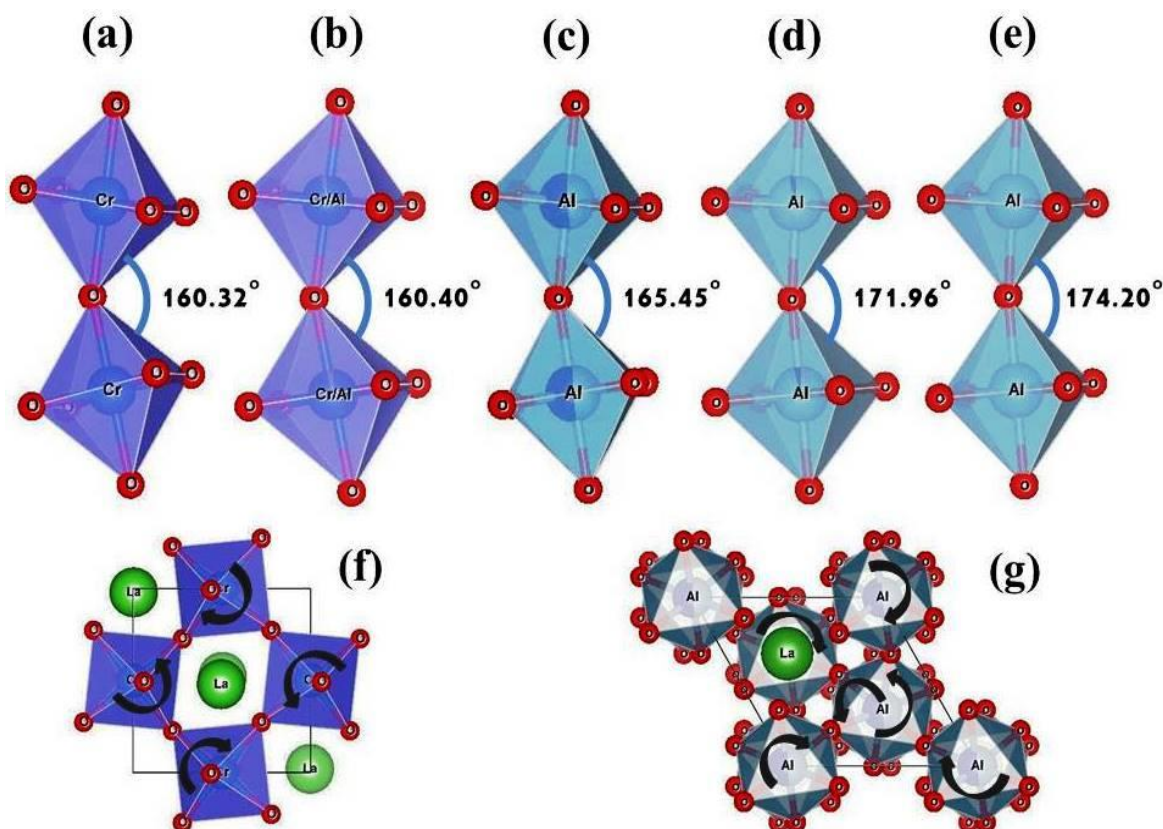


Figura 27: Imagem dos ângulos de distorção dos octaedros BO_6 da estrutura cristalina das amostras: (a) LaCrO_3 , (b) $\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$, (c) $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$, (d) $\text{LaCr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{O}_3$ e (e) LaAlO_3 . As direções de rotações dos octaedros BO_6 são mostradas para a estrutura ortorrômbica (f) e romboédrica (g).

4.4 Espectroscopia de Impedância

Com o intuito de investigar as propriedades elétricas para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$), foram realizadas medidas de Espectroscopia de Impedância a temperatura ambiente. As medidas foram realizadas utilizando um Potenciostato/Galvanostato PGSTAT100N da Metrohm Autolab, acoplado com um Módulo de impedância eletroquímica FRA32M, o que permite a realização das medidas de impedância em combinação com o Autolab, operando em um intervalo de frequência de $0.1 - 4 \times 10^5$ Hz, com uma amplitude de

tensão máxima de 0.3 V (volts). Todas as medidas foram executadas com o auxílio do software NOVA versão 2.1, que possui uma interface gráfica bastante simples de ser utilizada.

A Figura 28 mostra os gráficos da impedância real (Z') versus impedância imaginária (Z''), conhecido como diagrama de Nyquist, para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$), obtidos em um intervalo de frequência de $0,1 - 4 \times 10^5$ Hz, medidas à temperatura ambiente. Na ampliação é mostrado o zoom de Z'' versus Z' para as amostras com $x = 0,0; 0,05$ e $0,5$, onde é possível observar que a substituição de Cr^{3+} por Al^{3+} induz um aumento dos raios dos semicírculos, ou seja, ocorre um aumento das intensidades da impedância real (Z') e imaginária (Z'').

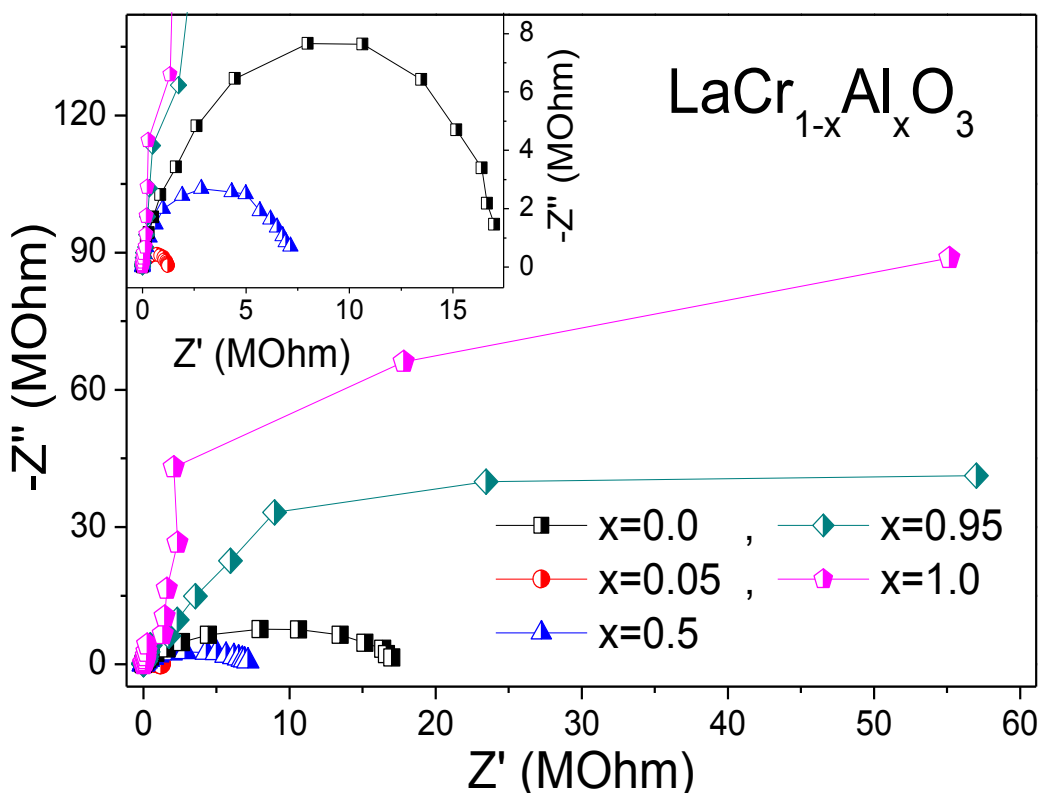


Figura 28: Gráfico de Nyquist (impedância real (Z') versus impedância imaginária (Z'')) para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0,0 < x < 1,0$), num intervalo de frequência de $0,1 - 4 \times 10^5$ Hz, medidas à temperatura ambiente. Na ampliação é mostrado o zoom de Z'' versus Z' para as amostras com $x = 0,0; 0,05$ e $0,5$.

Ainda na Figura 28, é possível observar que a presença de apenas um semicírculo indica que podemos utilizar um circuito equivalente composto por duas resistências (R_1 e R_2) e um capacitor (C_2). No entanto, trabalhos recentes mostram que para a amostra LaCrO_3 , bem como para outros materiais, que quando o semicírculo não está centrado em $x = 0$, é estabelecida a presença do relaxamento do tipo não-Debye [122], e para estes casos o circuito pode ser composto por duas resistências (R_1 e R_2), e um elemento de fase constante (CPE - do inglês Constant Phase Element) [123–126], como pode ser observado no esquema expresso na Figura 29.

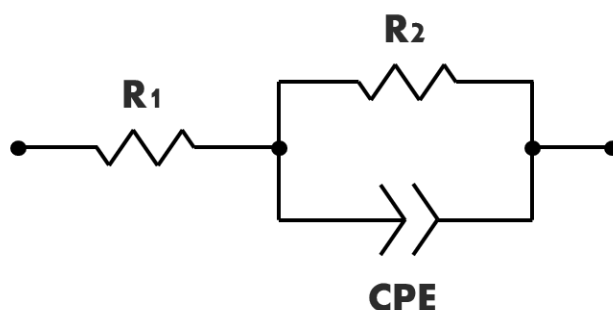


Figura 29: Circuito equivalente composto por duas resistências (R_1 e R_2) e um elemento de fase constante (CPE).

Para este tipo de circuito equivalente a equação que descreve o comportamento da impedância em função da frequência $Z(f)$ é escrita como:

$$Z(f) = R_1 + \frac{R_2}{R_2(CPE)(i2\pi f)^\alpha + 1}$$

Onde R_1 e R_2 são resistências, CPE é o elemento de fase constante, f é a frequência e α é um parâmetro de ajuste que estabelece o comportamento do CPE.

De acordo com J. L. Izquierdo et al. [127], o qual estudou a relaxação dielétrica para o material cerâmico TbMnO_3 dopado com Al através de espectroscopia de impedância, para este caso a resistência R_1 está relacionada com a resistência de grão (R_g) e a resistência R_2 com a resistência de contorno de grão (R_{cg}), CPE é o elemento de fase constante (capacitância) e α é o expoente de

CPE, que pode estar entre 0 e 1. Quando $\alpha = 0$, o CPE se comporta como um resistor ideal, no entanto, quando $\alpha = 1$, o CPE se comporta como um capacitor ideal [126].

A Figura 30 mostra os ajustes (linha vermelha) dos semicírculos do gráfico de Nyquist para as amostras LaCrO_3 , $\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{O}_3$, LaAlO_3 . Os dados experimentais ajustaram-se bem com a equação anterior, estabelecendo assim a validade do modelo de circuito equivalente adotado neste trabalho, como é apresentado na Figura 29.

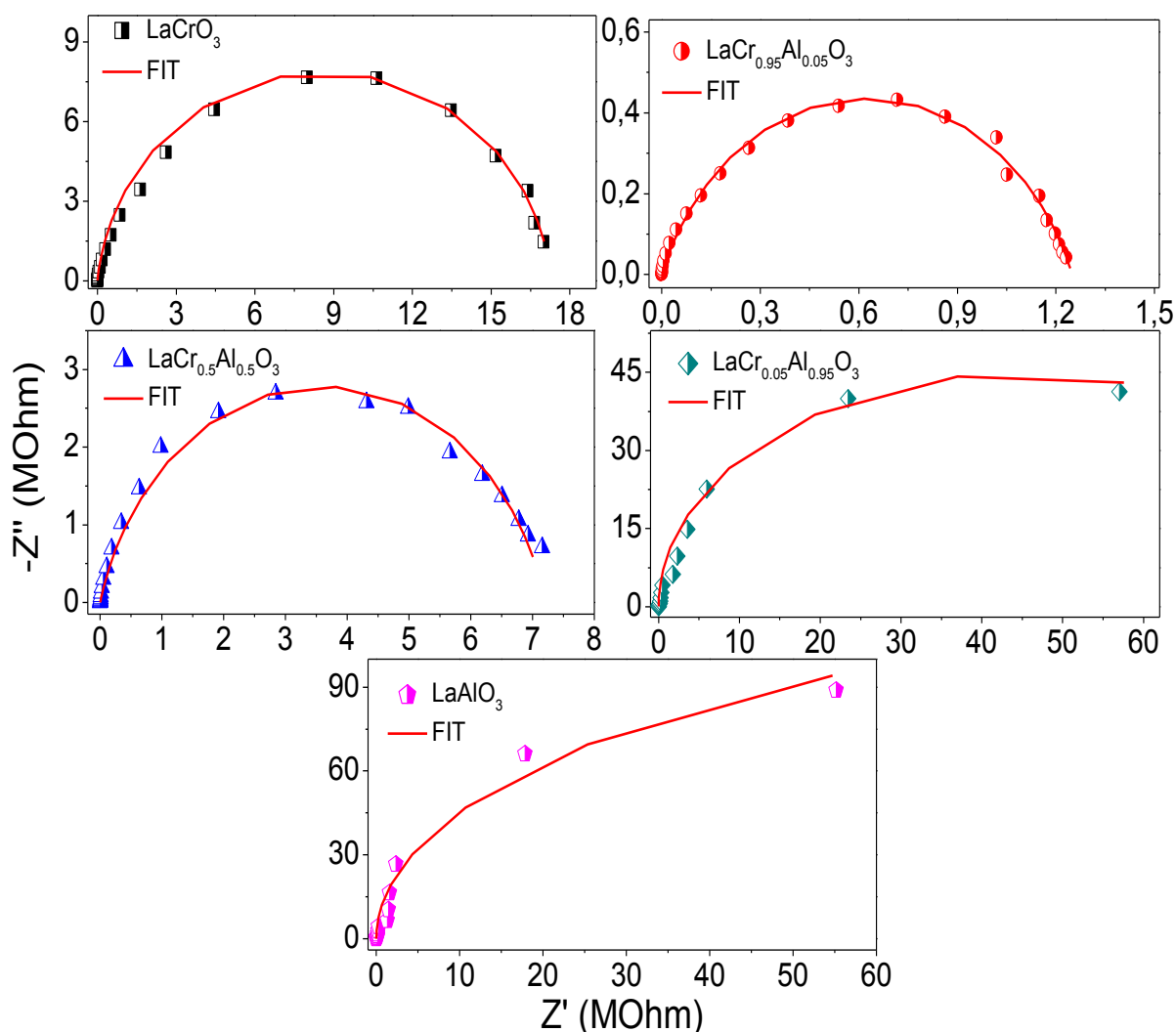


Figura 30: Ajustes (linha vermelha) dos semicírculos do gráfico de Nyquist para as amostras LaCrO_3 , $\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{O}_3$, LaAlO_3 , de acordo com o circuito equivalente.

A Tabela 6 mostra os resultados dos ajustes dos semicírculos, onde obtivemos os valores para os parâmetros R_g , R_{cg} , CPE e α , além disso mostramos os valores de $R_\infty (\omega_0)$, que é o valor da resistência da curva experimental para baixa frequência, e $R_0 (\omega_\infty)$ que é o valor da resistência da curva experimental para alta frequência.

Tabela 6: Resultados dos parâmetros de ajuste, R_g , R_{cg} , CPE e α , bem como os valores de $R_\infty (\omega_0)$ e $R_0 (\omega_\infty)$ para as amostras $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$).

Amostras	R_g (Ohm)	R_{cg} (Ohm)	CPE (F)	α	$R_0 (\omega_\infty)$ (Ohm)	$R_\infty (\omega_0)$ (Ohm)
x=0.00	174,8	$17,29 \times 10^6$	$1,12 \times 10^{-9}$	0.939	169,4	$1,700 \times 10^7$
x=0.05	198,2	$1,25 \times 10^6$	$4,31 \times 10^{-9}$	0.774	196,2	$1,231 \times 10^6$
x=0.50	1368,4	$7,21 \times 10^6$	$4,70 \times 10^{-9}$	0.836	1366,6	$7,156 \times 10^6$
x=0.95	127,8	$8,78 \times 10^7$	$15,29 \times 10^{-12}$	0.999	125,0	-
x=1.0	181,5	$2,16 \times 10^8$	$14,58 \times 10^{-12}$	0.999	179,7	-

Como pode ser visto na Tabela 6, os valores de R_g e R_{cg} são bem próximos dos valores de $R_0 (\omega_\infty)$ e $R_\infty (\omega_0)$, exceto para as amostras com $x=0,95$ e $1,0$, pois o valor de $R_\infty (\omega_0)$ não pôde ser obtido por conta do limite de medida do equipamento, sendo necessário pontos com frequências menores para completar o semicírculo. Neste caso, o ajuste através do software extrapola o semicírculo, e faz uma estimativa de quais seriam os valores de R_{cg} para estas amostras, sendo $8,78 \times 10^7$ Ohm e $2,16 \times 10^8$ Ohm, respectivamente. Além disso, podemos afirmar que como os valores de α são bem próximos de 1, o elemento de fase constante CPE se comporta como um capacitor quase ideal [126].

De acordo com Garcia-Sanches et al. [128], com os valores da capacitância obtidos através do ajuste dos semicírculos é possível identificar as contribuições de cada região da amostra, como pode ser visto na Tabela 7. De maneira que, comparando os resultados das capacitâncias mostrados na Tabela 6 com os da Tabela 7, podemos ver que para as amostras com 95 e 100% de Al os efeitos de

impedância estão relacionados com os efeitos de grão, já para as amostras com 0; 5 e 50% de Al, os efeitos de impedância associam-se aos efeitos de contorno de grão e/ou grãos ferroelétricos.

Tabela 7: Valores de capacitância e sua possível interpretação, adaptado de A. Delgado [128].

Capacitância	Fenômeno
10^{-12}	Grão
10^{-11}	Fase secundária
$10^{-11} - 10^{-8}$	Contorno de Grão
$10^{-10} - 10^{-9}$	Grão ferroelétrico
$10^{-9} - 10^{-7}$	Camada superficial
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interface eletrodo amostra
10^{-4}	Reações eletroquímicas

Observamos na Tabela 6 que os valores da resistência de contorno de grão R_{cg} aumentam, “não uniformemente”, com o aumento da concentração Al. Este resultado sugere o aumento das barreiras à mobilidade de transportadores de carga, dificultando a condução elétrica no material. Este comportamento é bastante similar ao encontrado por A. Durán [129], em que a dopagem com Al em $YCrO_3$ promove uma diminuição da condutividade elétrica.

A Figura 31 exhibe o diagrama de Bode, que mostra: (a) o logaritmo do módulo de impedância ($\log |Z|$) e (b) deslocamento de fase ($-\theta$), como função da frequência (f), para as amostras $LaCrO_3$, $LaCr_{0.95}Al_{0.05}O_3$, $LaCr_{0.5}Al_{0.5}O_3$, $LaCr_{0.05}Al_{0.95}O_3$ e $LaAlO_3$, respectivamente.

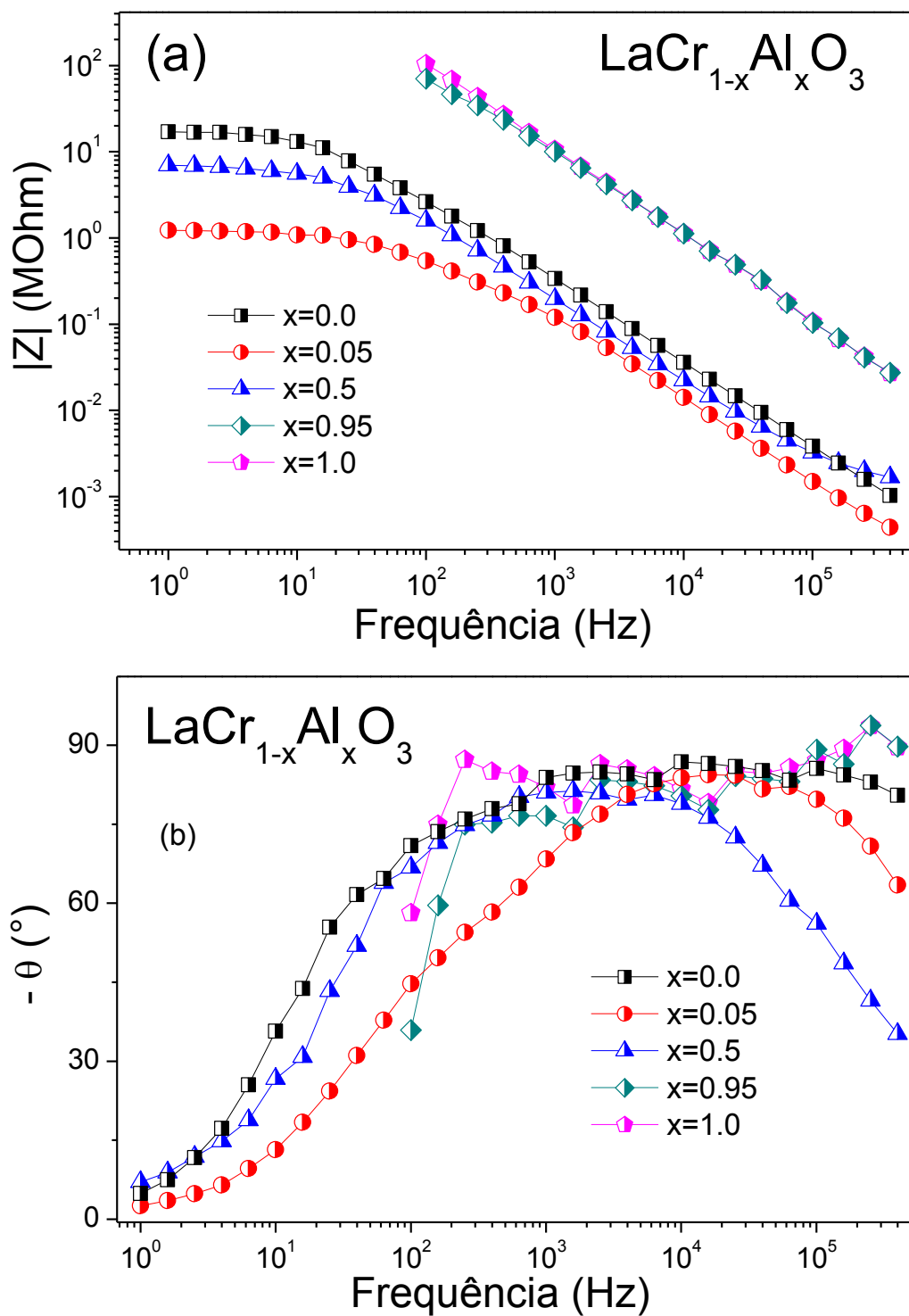


Figura 31: Diagrama de Bode, que mostra: (a) logaritmo do módulo de impedância ($\log |Z|$) e (b) deslocamento de fase ($-\theta$), como função do logaritmo da frequência (f), para as amostras LaCrO_3 , $\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{O}_3$ e LaAlO_3 , respectivamente.

Observamos no diagrama de BODE apresentado na Figura 31(a), duas regiões bem definidas. Na primeira região, caracterizada por baixas frequências ($< 10^0$ Hz), o módulo de impedância permanece praticamente constante, ou seja, para estes valores de frequência a impedância não sofre alteração, e na segunda região, caracterizada por altas frequências ($> 10^0$ Hz), nota-se que o módulo da impedância diminui linearmente com o aumento da frequência, que está relacionado com a diminuição da reatância capacitiva ($X_C = 1/2\pi fC$) no material [130], ou seja, em altas frequências o material se opõe menos à passagem de corrente elétrica alternada.

É possível ver na Figura 31(b) que o ângulo de fase, ou deslocamento de fase ($-\theta$) se encontra em torno de 90° , que indica uma defasagem de fase de 90° entre a corrente e a tensão, característico de circuitos RC.

A variação de Z' e Z'' com a frequência nos permite obter informações sobre os processos elétricos presentes no material, de acordo com as relações a seguir [127]:

$$\begin{cases} Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \\ Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \end{cases}$$

onde R é a resistência, C é a capacitância e ω é a frequência angular.

A Figura 32 mostra o gráfico da dependência da frequência (f) com: (a) impedância real (Z') e (b) impedância imaginária (Z''), para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.0 < x < 1.0$), medidas à temperatura ambiente.

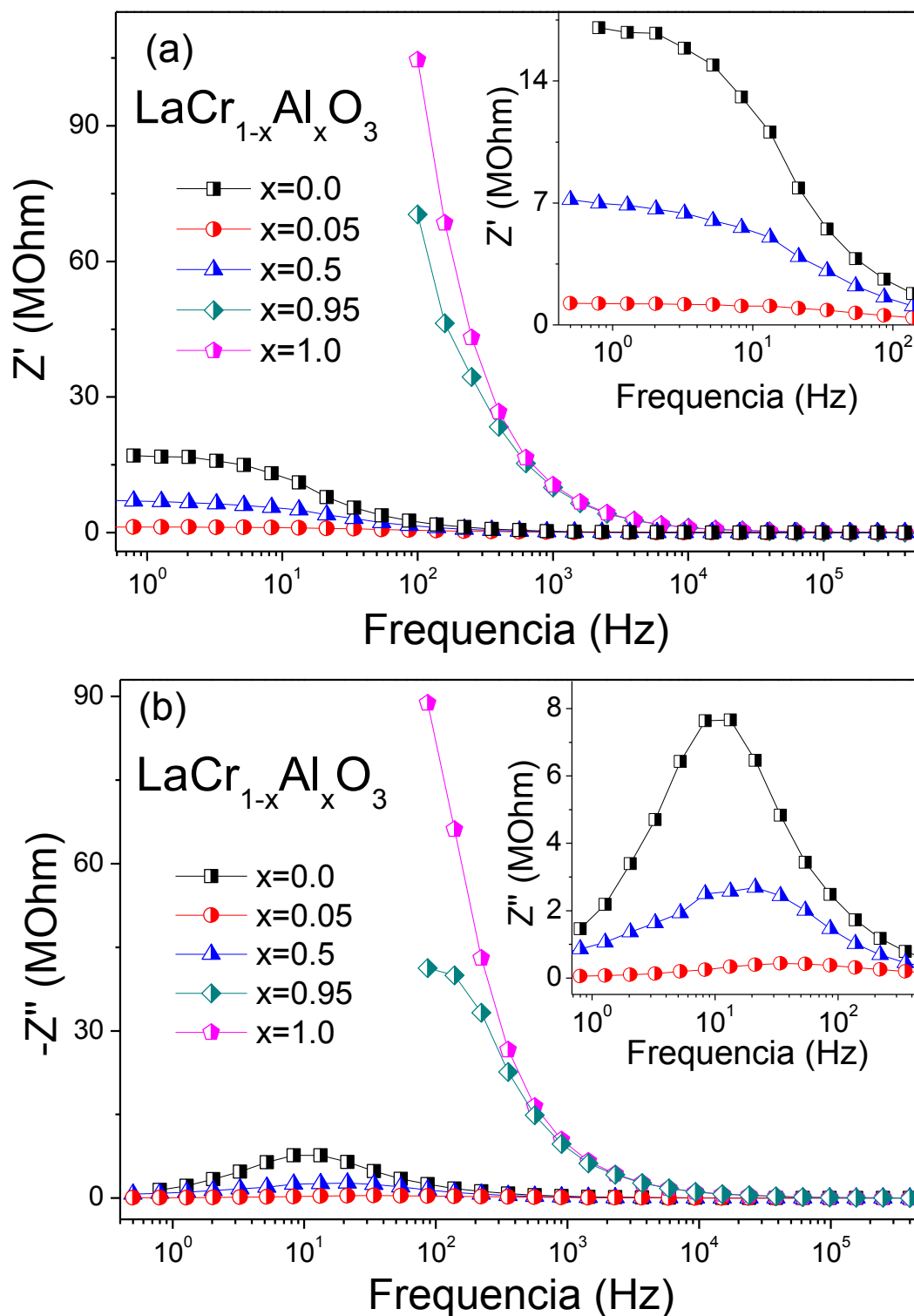


Figura 32: Gráfico da dependência da frequência (f) com: (a) impedância real (Z') e (b) impedância imaginária (Z''), para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.0 < x < 1.0$), medidas à temperatura ambiente.

Observamos na ampliação da Figura 32(a), onde a mesma mostra a dependência de Z' com a frequência (f) para as amostras com $x = 0,0; 0,05$ e $0,5$, que o valor de Z' (resistência) diminui de acordo com o aumento da concentração de Al, sugerindo que a condutividade ac aumente com o aumento da frequência.

A dependência de Z'' com a frequência (f) é caracterizada pelo aparecimento de picos como é observado no zoom da Figura 32(b). À medida que a concentração de Al aumenta, observamos uma diminuição da intensidade do pico de Z'' , sendo estes $Z'' = 7,67 \times 10^6$ Ohm; $4,32 \times 10^5$ Ohm e $2,68 \times 10^6$ Ohm, acompanhado de um deslocamento da frequência do pico (frequência de relaxação f_R) da esquerda para a direita, com frequências $f_R = 13,299$ Hz; $33,959$ Hz e $21,251$ Hz, para as amostras LaCrO_3 , $\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$ e $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$, respectivamente.

O gráfico de Z'' versus f pode também ser empregado para avaliar o tempo de relaxação no material, onde sabemos que além da contribuição da polarização por deslocamento, que pode ser iônica e/ou eletrônica, os processos de polarização são também caracterizados por processos típicos de relaxação, onde a orientação ou destruição da polarização está associada com o movimento térmico dos dipolos permanentes, os quais requerem de um determinado tempo, e esse tempo é conhecido como tempo de relaxação, que é descrito como:

$$\tau_R = \frac{1}{\omega_R}$$

onde τ_R é o tempo de relaxação, com $\omega_R = 2\pi f_R$, em que f_R é a frequência em que Z'' é máximo, ou seja, a frequência de relaxação.

Fica evidente que o tempo de relaxação muda de acordo com a variação da concentração de Al, visto que a frequência de relaxação é alterada com a mesma, onde substituindo os valores das frequências de relaxação obtidas através da deconvolução dos picos mostrados na ampliação da Figura 33 na equação anterior, foi possível encontrar os tempos de relaxação, sendo estes $\tau_R = 0,012; 0,005$ e $0,008$ s, para as amostras LaCrO_3 , $\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$ e $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$, respectivamente.

A diminuição do tempo de relaxação com o aumento da concentração de Al indica a presença de relaxamento elétrico no material, os quais podem possuir diversas naturezas, como por exemplo, defeitos pontuais, dipolo permanente, separação de íons e densidade eletrônica [131]. Como o Cr^{3+} ($3d^3$) apresenta mais elétrons disponíveis em comparação ao Al^{3+} ($2p^6$), o número de dipolos por unidade de volume será maior para as amostras com maior concentração de Cr, que necessitará de um tempo maior para que os dipolos voltem a sua posição inicial depois da retirada do campo aplicado, e de um tempo menor as amostras com maior concentração de Al, visto que o número de dipolos por unidade de volume é menor.

Através dos valores experimentais de Z' e Z'' como função da frequência, é possível quantificar o efeito da relaxação dielétrica no material, e a grandeza que se relaciona com esse fenômeno é a permissividade complexa $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$, onde focamos em analisar a parte real (ε'), conhecida como constante dielétrica, em função da frequência.

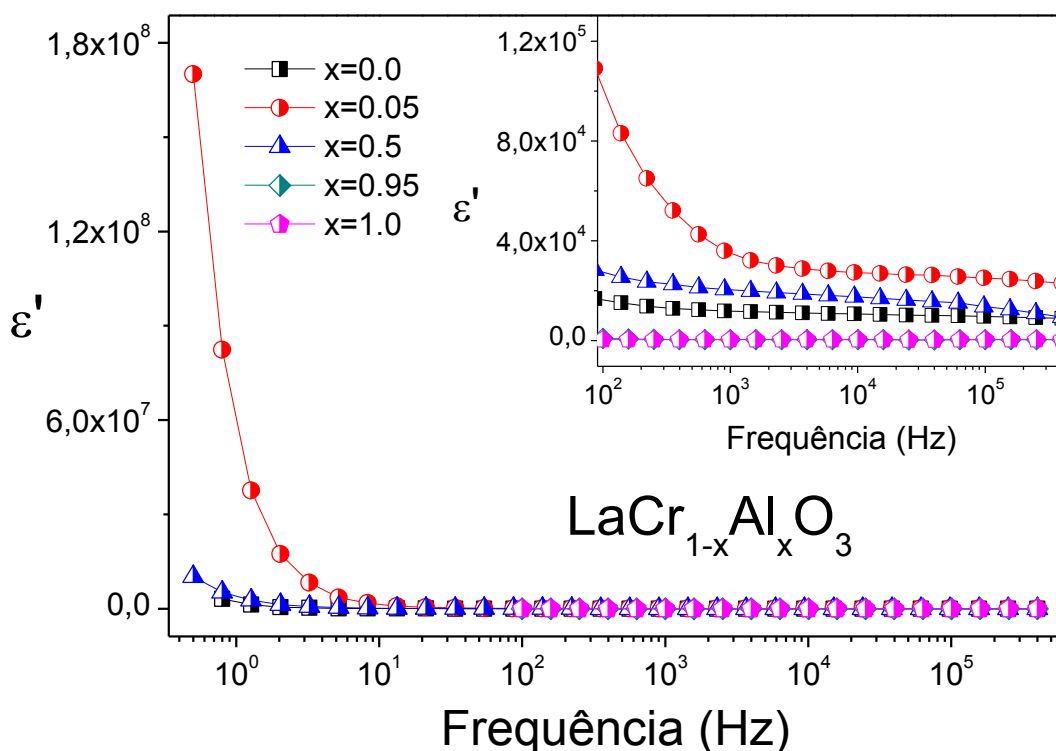


Figura 33: Dependência da frequência (f) com a constante dielétrica (ε') para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.0 < x < 1.0$), medidas à temperatura ambiente.

A Figura 33 mostra a dependência da constante dielétrica (ϵ') com a frequência (f) para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$) medidas à temperatura ambiente, obtida a partir da expressão:

$$\epsilon'(f) = \frac{1}{2\pi\epsilon_0 \left(\frac{A}{\eta}\right) Z''} \left(\frac{1}{f}\right)$$

com $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ (constante dielétrica no vácuo), $A = 0,126 \text{ cm}^2$ (área da pastilha) e $\eta = 0,25 \text{ cm}$ (espessura da pastilha), que são as dimensões da pastilha.

É possível observar que ocorre uma diminuição da constante dielétrica com o aumento da frequência. Este comportamento indica que possivelmente há presença de heterogeneidade elétrica, apresentando grãos mais condutivos com relação ao contorno de grão, sendo mais evidente para a amostra $\text{LaCr}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_3$, e menos evidente para as amostras $\text{LaCr}_{0,05}\text{Al}_{0,95}\text{O}_3$ e LaAlO_3 , que são menos condutivas. Além disso, a ampliação da Figura 33 revela que as amostras com 95 100% de Al apresentam um baixo valor de constante dielétrica, enquanto que as amostras com 0; 5 e 50% de Al apresentam valores maiores.

A perda dielétrica $\text{tg}(\delta)$ é um parâmetro importante na caracterização de materiais dielétricos, o qual pode quantificar o potencial de aplicabilidade tecnológica. Essa quantidade é expressa como $\text{tg}(\delta) = \epsilon''(\omega)/\epsilon'(\omega)$, onde a parte real ϵ' é a constante dielétrica, e a parte imaginária ϵ'' significa o fator de dissipação dielétrica no material.

A Figura 34 mostra o gráfico da perda dielétrica $\text{tg}(\delta)$ em função da frequência para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($0.0 < x < 1.0$). Pode ser visto que na faixa de frequência de 100 Hz a 1 MHz, a amostra $\text{LaCr}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}_3$ é a que apresenta uma menor perda dielétrica, quando comparada com as outras amostras, porém apresenta um maior valor de ϵ' . Uma amostra com potencial para uma possível aplicação como dielétricos em capacitores cerâmicos é a meio-dopada ($\text{LaCr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$), onde apresenta uma perda dielétrica pequena se comparada as outras amostras e um valor de ϵ' baixo, o que favorece uma boa capacitância [111].

O aumento das perdas dielétricas em altas frequências está relacionado ao atrito gerado nos movimentos dos dipolos quando sujeito a um campo alternado AC [130].

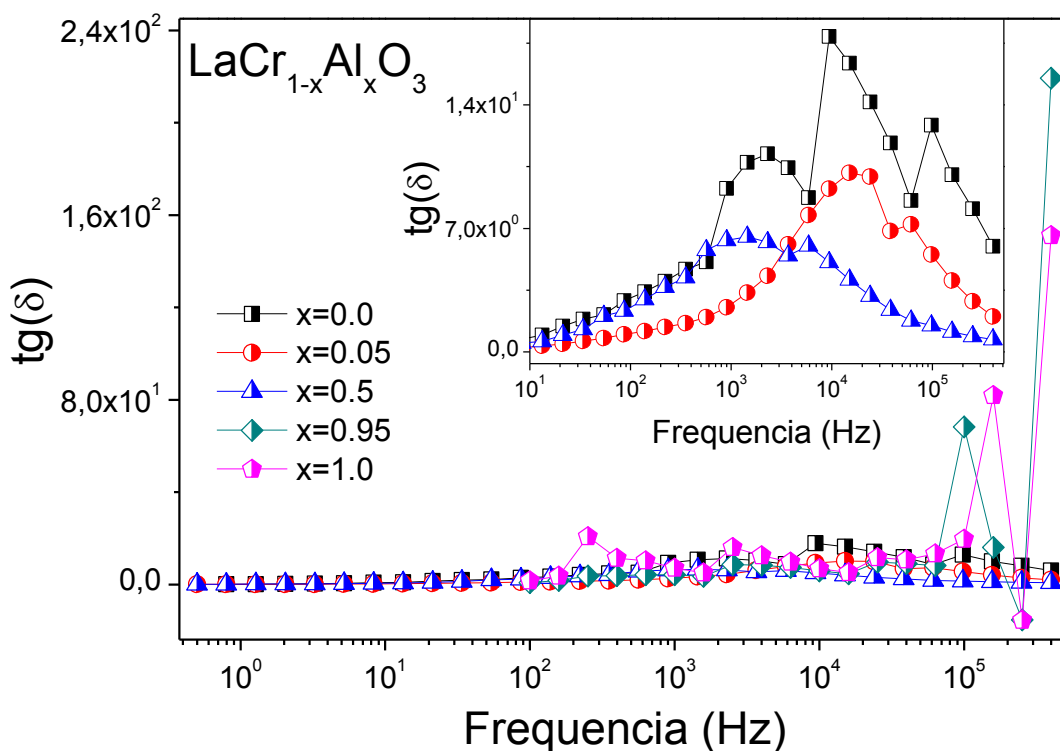


Figura 34: Gráfico da perda dielétrica $tg(\delta)$ em função da frequência para as amostras de $LaCr_{1-x}Al_xO_3$ ($0.0 < x < 1.0$), medidas à temperatura ambiente.

De acordo com os resultados observados anteriormente, a diminuição da impedância bem como da constante dielétrica com o aumento da frequência é um comportamento esperado para vários materiais cerâmicos devido à frequência de relaxação dielétrica do mesmo envolver a orientação da polarização, ou seja, com o aumento da frequência ocorre uma diminuição do tempo que os dipolos precisam para se orientarem na direção do campo aplicado, quando se aproxima ou excede a frequência de relaxação do dielétrico.

4.5 Curvas de I-V

As curvas de I-V foram obtidas através do método das duas pontas utilizando uma fonte de tensão-corrente Keysight B2901A da Agilent, aplicando uma tensão de 0 a 5 volts. A Figura 35 mostra as curvas de I (A) versus V (v) para as amostras LaCrO_3 , $\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{O}_3$ e LaAlO_3 . Como é observado, as curvas apresentaram um comportamento não ôhmico, ou seja, a corrente apresenta uma dependência não linear com a tensão aplicada, o que impossibilita o ajuste da curva através da lei de Ohm. Este comportamento sugere a possibilidade da formação de junções Schottky na interface entre o metal condutor (tinta de prata na superfície da pastilha) e a amostra, como reportado por Md. S. Sheikh [132].

Observamos ainda que, as amostras com maiores concentrações de Al (95 e 100%) apresentam curvas I-V com baixa resposta de intensidade de corrente, característico de materiais mais resistivos, e as amostras com menores concentrações de Al (0, 5 e 50%), apresentam curvas I-V com maiores respostas de intensidade de corrente, característico de materiais menos resistivos, o que corrobora com os resultados obtidos através da espectroscopia de impedância mostrados na seção anterior.

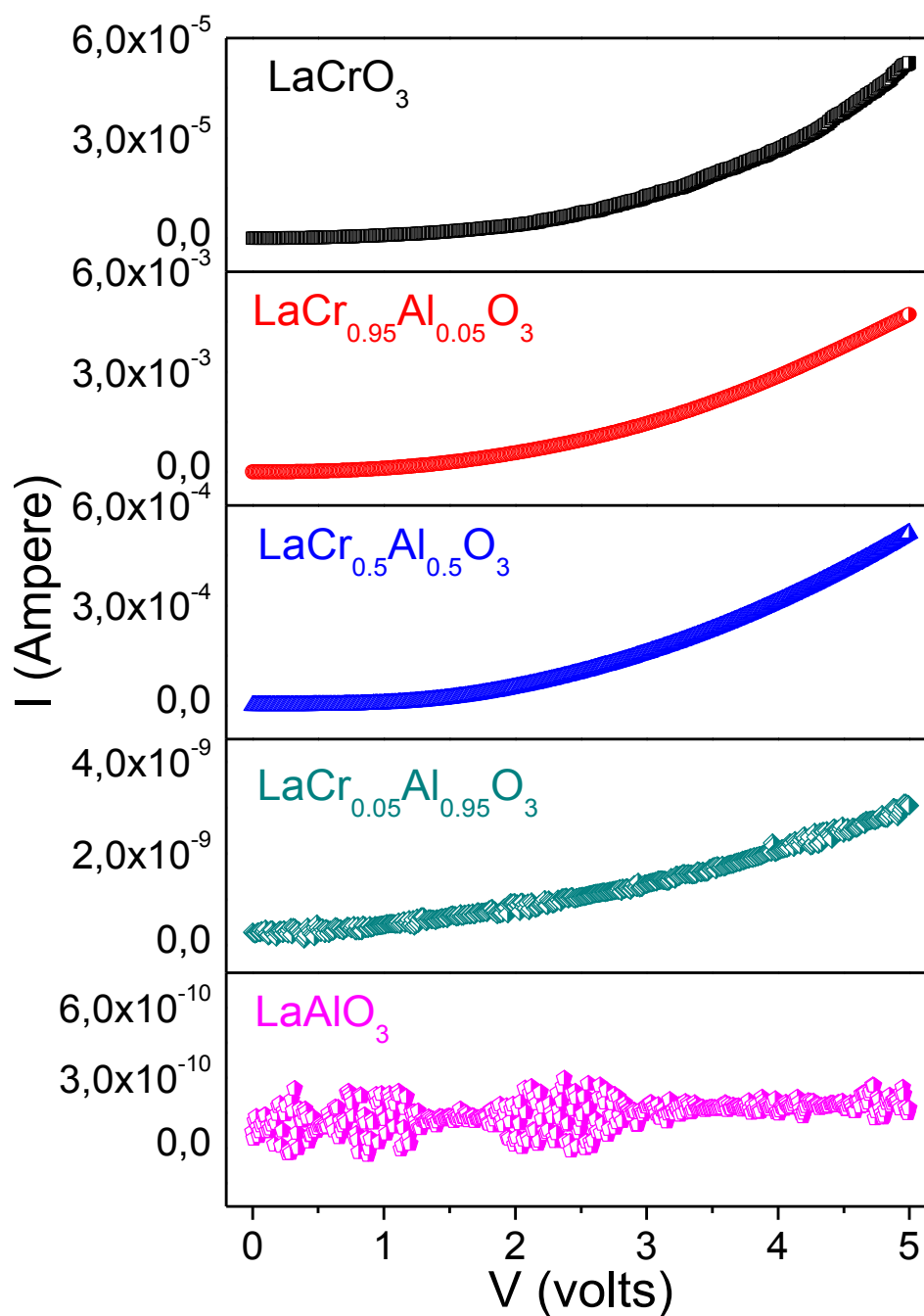


Figura 35: Curvas de I (A) versus V (v) para as amostras LaCrO_3 , $\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaCr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{O}_3$ e LaAlO_3 .

4.6 Espectroscopia de absorção na região UV-Vis

Com o intuito de estudar as possíveis mudanças na banda de absorção devido a substituição de Cr por Al em LaCrO_3 , realizamos medidas de absorção óptica na região do UV-Vis (região espectral de 200 a 800 nm), onde foram obtidos espectros de absorção que correspondem a gráficos de absorbância em função do comprimento de onda λ , como pode ser observado na Figura 36. As curvas revelam uma diminuição da absorção de acordo com o aumento da concentração de Al, na região do visível bem como na região do ultravioleta.

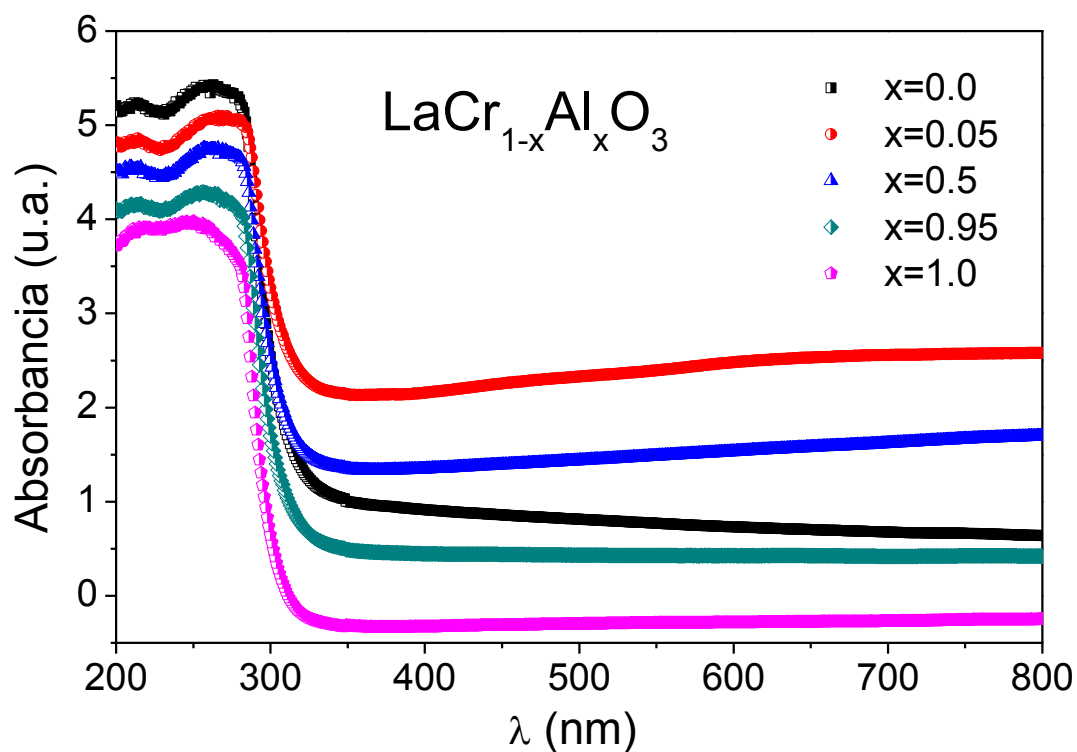


Figura 36: Espectroscopia UV-Vis para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $0,05$; $0,5$; $0,95$ e $1,0$), na região espectral de 200 a 800 nm.

A Figura 37 mostra o gráfico de transmitância para as amostras $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $0,05$; $0,5$; $0,95$ e $1,0$), onde observamos um aumento da mesma de acordo

com o aumento da concentração de Al, ou seja, um comportamento inversamente proporcional à absorbância, como esperado.

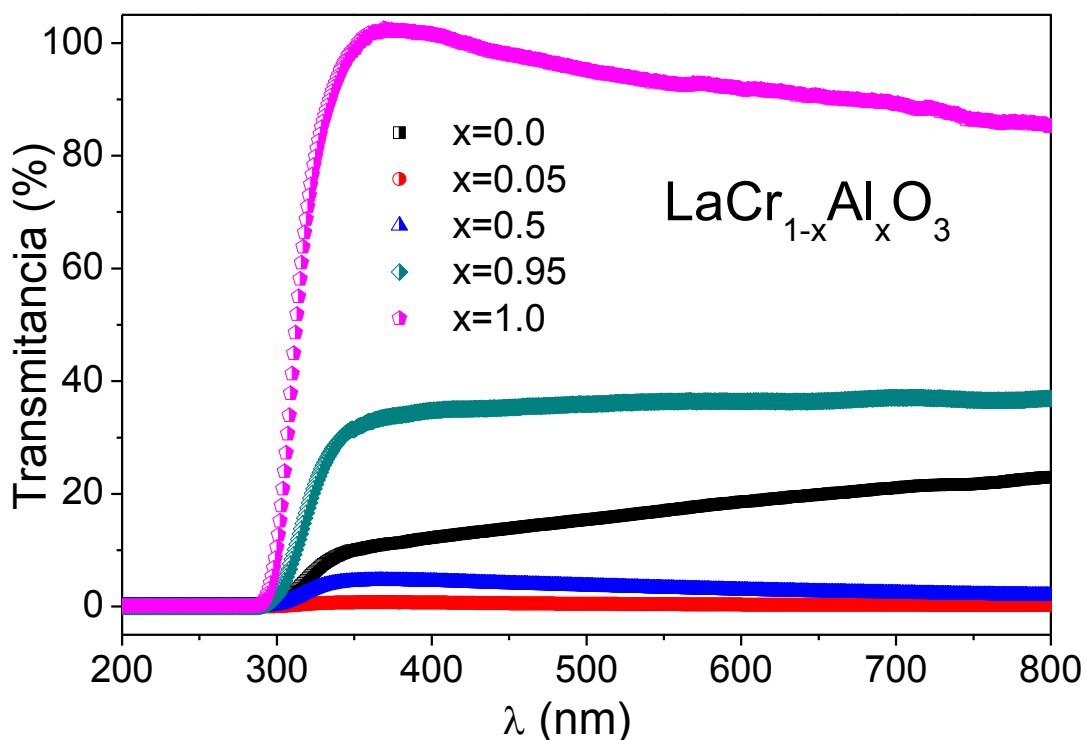


Figura 37: gráfico da transmitância para as amostras de LaCr_{1-x}Al_xO₃ (x=0,0; 0,05; 0,5; 0,95 e 1,0), na região espectral de 200 a 800 nm.

Os espectros de absorção mostrados na Figura 36 apresentam bandas de absorção com máximos bem definidos para todas as amostras, os quais variam entre 230 a 350 nm. Estes máximos das bandas de absorção correspondem às possíveis transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução, e através destas é possível estimar o gap óptico das amostras.

Para estimar o gap óptico das amostras foi realizado um ajuste de acordo com a equação de Tauc (descrita na seção 2.8), escrita como:

$$(\alpha h\nu)^{1/r} = B(h\nu - E_g)$$

Onde foi plotado um gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, como pode ser visto na Figura 38, com $r=1/2$, que é o caso quando se considera transições diretas, sendo a transição de menor energia entre a banda de valência e a banda de condução [116].

O comportamento linear das curvas para as amostras de $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $0,05$; $0,5$; $0,95$ e $1,0$) na região entre $3,2 - 3,6$ eV indica o início da absorção óptica do material, onde para determinar o valor do *gap* de energia é realizada a extrapolação da reta desse regime linear para o eixo da abscissa (eixo y igual à zero).

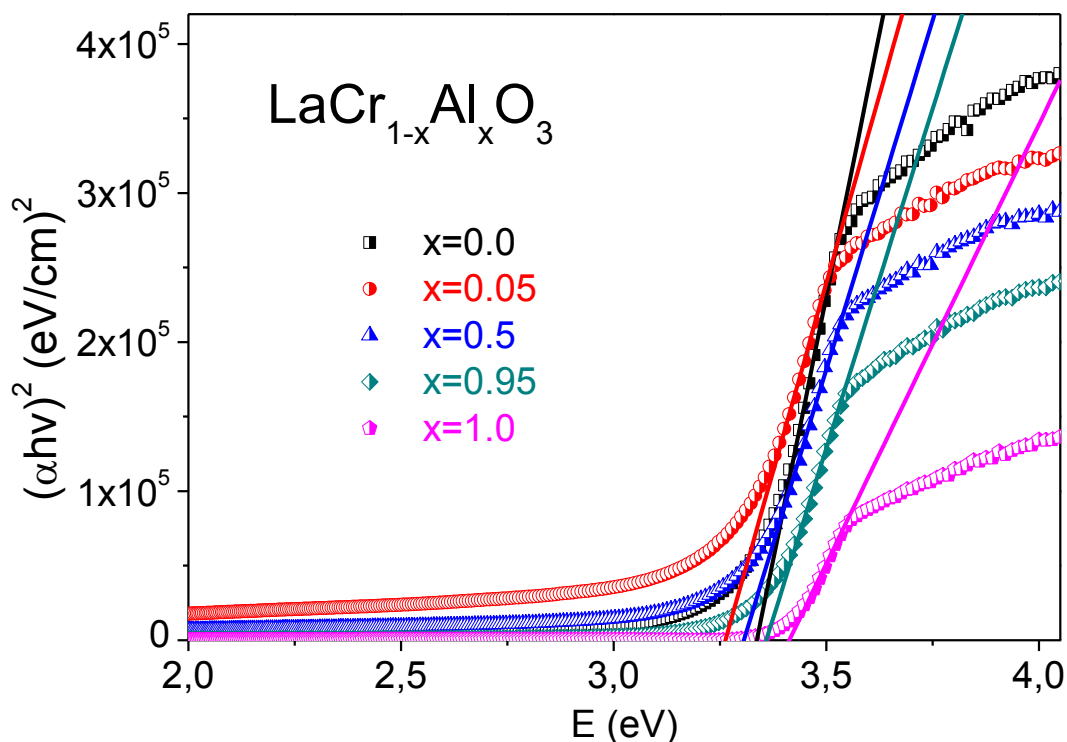


Figura 38: gráfico do coeficiente de absorção em função da energia do fóton com as extrapolações das retas para as amostras $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $0,05$; $0,5$; $0,95$ e $1,0$).

Os valores estimados do gap óptico para as amostras $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $0,05$; $0,5$; $0,95$ e $1,0$) são mostrados na Tabela 8. Como podemos observar as amostras com menores concentrações de Al ($x=0,0$; $0,05$ e $0,5$) apresentaram

menores valores de gap, entretanto para maiores concentrações de Al ($x=0,95$ e $1,0$) observamos um leve aumento dos valores de gap, onde podemos destacar o valor de gap $3,34$ eV para a amostra LaCrO_3 , bem próximo do valor encontrado recentemente na literatura de $3,39$ eV [58].

Tabela 8: Valores do gap óptico obtidos para as amostras $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0$; $0,05$; $0,5$; $0,95$ e $1,0$).

x	0.0	0.05	0.5	0.95	1.0
Gap óptico (eV)	3.34	3.27	3.31	3.36	3.46

Em particular, para a amostra $\text{LaCr}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$ observamos uma pequena diminuição do gap óptico, sendo $3,27$ eV, porém, posteriormente o valor do gap óptico tende a aumentar um pouco para as amostras $\text{LaCr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$ e $\text{LaCr}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{O}_3$, sendo $3,31$ eV e $3,36$ eV, respectivamente. A amostra LaAlO_3 foi a que observamos um valor de gap maior, sendo $3,46$ eV.

É sabido que em estruturas Perovskitas o aumento ou diminuição do gap óptico pode estar relacionado com a eletronegatividade de Pauling dos elementos [133], que está relacionado com a ligação covalente entre dois átomos diferentes (A, B), ou seja, o quanto a ligação covalente entre dois átomos é mais forte. A diferença da eletronegatividade de Pauling entre os dois átomos ($B - A$) nos dá a energia de dissociação, que é a medida da força de ligação numa reação química, que é o que nos interessa.

Resultados obtidos por O. Polat et al. [58] mostram que a dopagem com Co, Pd e Ir em LaCrO_3 favorece à diminuição do gap óptico do material. Note na Tabela 9 que a energia de dissociação para os elementos Co, Pd e Ir são $1,56$; $1,24$ e $1,24$, respectivamente, ou seja, menores que a do Cr de $1,78$. Observamos então que, a dopagem com um elemento que tenha maior eletronegatividade de Pauling induz uma diminuição do gap óptico do material.

Tabela 9: Valores da eletronegatividade de Pauling e energia de dissociação para os elementos Co, Pd, Ir e Cr, referentes aos resultados de Polat et al [58].

Elementos	Co	Pd	Ir	Cr	O
Eletronegatividade de Pauling	1,88	2,2	2,2	1,66	3,44
Energia de dissociação (eV) (O – B)	1,56	1,24	1,24	1,78	-

Para o caso da dopagem com Al, teremos uma energia de dissociação de 1,83 eV, visto que a eletronegatividade de Pauling para o Al é 1.61, que é menor que a do Cr, ou seja, espera-se um leve aumento do gap óptico do material, como pode ser confirmado por nossos resultados para a amostra LaAlO_3 mostrado na Tabela 8. Desta maneira, nossos resultados corroboram de certa maneira com os resultados encontrados na literatura, em que a eletronegatividade do íon dopante influencia no aumento ou diminuição do gap óptico do LaCrO_3 .

Capítulo 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 Conclusões

Neste trabalho, investigamos a influência da substituição de Cr^{3+} por Al^{3+} nas propriedades estruturais, elétricas e ópticas do composto LaCrO_3 . Todas as amostras estudadas foram preparadas com sucesso pelo método da combustão.

Os resultados de DRX mostram que o método de preparação utilizado no presente trabalho é bastante eficiente para a obtenção das amostras $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ($x=0,0; 0,05; 0,5; 0,95$ e $1,0$) com fase única desejada. Através da aplicação do método de Williamson-Hall (W-H) foi possível estimar o tamanho médio do cristalito (D) e o strain (ϵ) para todas as amostras, onde foi observado que o tamanho médio de cristalito varia de 20-103 nm. Os valores de strain tendem a aumentar até a amostra $\text{LaCr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$, no entanto, para maiores concentrações de Al ($x=0,95$ e $1,0$) tendem a diminuir, variando de 0.069-0.155%. A inclinação negativa do ajuste linear indica a ocorrência de uma compressão da estrutura cristalina, que corrobora com o deslocamento dos picos de difração observados nas medidas de DRX. Além disso, a não uniformidade do ajuste sugere uma não homogeneidade das amostras, ou seja,

as partículas não apresentam uma formação esférica, mas sim uma distribuição de tamanhos largos ou pontudos.

Por meio do refinamento Rietveld foi possível obter parâmetros importantes da estrutura cristalina de cada amostra, tais como: parâmetros de rede, volume da célula unitária, posições atômicas, frações dos elementos, distância entre os íons, ângulo de distorções dos octaedros, bem como a fase cristalina. Os resultados mostraram a existência de uma transição estrutural em $\text{LaCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, onde para $x = 0,0$ e $0,05$ apresentam uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial Pnma (62) com ICSD (79344), e para as amostras com $x = 0,5$, $0,95$ e $1,0$ possuem uma estrutura romboédrica pertencente ao grupo espacial R-3c (167) com ICSD (164511), confirmando assim os resultados de DRX. Observamos ainda que a substituição de Cr^{3+} por Al^{3+} induz uma diminuição dos parâmetros de rede (a, b, c) que favorece o aumento do ângulo Cr/Al-O-Cr/Al , bem como a diminuição das distorções dos octaedros BO_6 , e do comprimento de ligação Cr/Al-Cr/Al .

As medidas de espectroscopia de impedância associadas às curvas I-V mostram que as amostras com maiores concentrações de Al apresentam maior resistência, e as amostras com menores concentrações de Al apresentam menor resistência. Observamos que para altas frequências ($10^2 - 10^5$ Hz) ocorre uma diminuição da constante dielétrica (ϵ') com o aumento da frequência, indicando a possibilidade da presença de heterogeneidade elétrica no material. Além disso, o aparecimento de apenas um semicírculo estabelece a presença do relaxamento do tipo não-Debye, onde foi utilizado um circuito equivalente composto por duas resistências (R_1 e R_2) e um elemento de fase constante (CPE) que se comporta como um capacitor.

Através das medidas de absorção na região do ultravioleta ao visível (UV-Vis) estimamos o gap óptico das amostras, os quais variam entre 3.27 e 3.43 eV. Além disso, observamos que as amostras com baixa concentração de Al apresentam baixa transmitância, e para altas concentrações de Al apresentam alta transmitância, ou seja, a dopagem com Al favorece o aumento da transmitância no material.

5.2 Perspectivas

Como sugestão para estudos posteriores e complementares para nosso trabalho, que permite um melhor entendimento das propriedades presentes no material, destaca-se:

- 1 – Obter amostras com outras concentrações de Al, para investigar com mais detalhes as propriedades do material;
- 2 – Obter imagens de MET para estimar o tamanho de cristalito, e assim analisar a influência do mesmo nas propriedades elétricas;
- 3 – Realizar medidas de EDX para a confirmação da concentração dos dopantes, bem como a presença de impurezas nas amostras;
- 4 – Realizar medidas de impedância para diferentes temperaturas, com o intuito de analisar a influência da mesma nas propriedades elétricas, além de obter a energia de ativação para as amostras.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Tanaka, *Journal of Crystal Growth* 278 (2005) 25–37.
- [2] J.A. Gaj, J. Cibert, A. Golnik, M. Goryca, E. Janik, T. Kazimierczuk, Ł. Kłopotowski, P. Kossacki, J. Kossut, K. Kowalik, O. Krebs, A. Lemaître, S. Maćkowski, W. Maślana, M. Nawrocki, P. Płochocka, B. Piechal, P. Senellart, J. Suffczyński, S. Tatarenko, A. Trajnerowicz, P. Voisin, *Comptes Rendus Physique* 8 (2007) 243–252.
- [3] I.R. McFadyen, E.E. Fullerton, M.J. Carey, *MRS Bulletin* 31 (2006) 379–383.
- [4] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, D.P. Norton, A.F. Hebard, Y.D. Park, L.A. Boatner, J.D. Budai, *Materials Science and Engineering R: Reports* 40 (2003) 137–168.
- [5] K.H.L. Zhang, Y. Du, A. Papadogianni, O. Bierwagen, S. Sallis, L.F.J. Piper, M.E. Bowden, V. Shutthanandan, P. V. Sushko, S.A. Chambers, *Advanced Materials* 27 (2015) 5191–5195.
- [6] A.M.C. GOMES, Defeitos pontuais em manganitas com estrutura perovskita dupla, Universidade Federal do Maranhão (2015).
- [7] P. Lunca Popa, J. Crêpellièrre, P. Nukala, R. Leturcq, D. Lenoble, *Applied Materials Today* 9 (2017) 184–191.
- [8] R.S. Silva, P. Barrozo, N.O. Moreno, J.A. Aguiar, *Ceramics International* 42 (2016) 14499–14504.
- [9] H. Santos, L.P.C. De Silva, F.B. Passos, *Revista Virtual de Quimica* 7 (2015) 1441–1468.
- [10] R.L. Barbosa, Propriedades dielétricas intrínsecas de perovskitas duplas RE_2CoMnO_6 (RE = íon terra rara), Universidade Federal do Ceará (2017).
- [11] A.M. Glazer, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 28 (1972) 3384–3392.
- [12] E.F.V. Carvalho, Propriedades estruturais e de bulk de cerâmicas dielétricas $Ba_2BiM^{5+}O_6$ investigadas utilizando simulações estáticas, Universidade Federal do Maranhão (2007).
- [13] H.D. Megaw, *Nature* 155 (1945) 484–485.
- [14] H. Zhang, X. Zhang, J.G. Ma, *Applied Mechanics and Materials* 470 (2013) 84–87.
- [15] M. Kenzelmann, G. Lawes, A.B. Harris, G. Gasparovic, C. Broholm, A.P. Ramirez, G.A. Jorge, M. Jaime, S. Park, Q. Huang, A.Y. Shapiro, L.A. Demianets, *Physical Review Letters* 98 (2007) 2–5.
- [16] V.M. Goldschmidt, *Die Naturwissenschaften* 14 (1926) 477–485.
- [17] P.E.A. Salomão, Síntese e caracterização de titanato de cálcio e cobre (CCTO) dopado com doador e acceptor de elétrons, Universidade Federal de Itajubá (2016).
- [18] S. Raja, R. Ramesh Babu, K. Ramamurthi, S. Moorthy Babu, Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 2018.
- [19] Q. Liu, F. Jin, G. Gao, W. Wang, *Journal of Alloys and Compounds* 717 (2017) 62–68.
- [20] J. Kubacki, A. Molak, M. Rogala, C. Rodenbücher, K. Szot, *Surface Science*

- 606 (2012) 1252–1262.
- [21] C. De Dobbelaere, M.L. Calzada, I. Bretos, R. Jiménez, J. Ricote, J. Hadermann, A. Hardy, M.K. Van Bael, *Materials Chemistry and Physics* 174 (2016) 28–40.
 - [22] U.S. Ozkan, R.C. Gill, M.R. Smith, *Applied Catalysis* 62 (1990) 105–117.
 - [23] Á.M. Arévalo-López, M.Á. Alario-Franco, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 3271–3279.
 - [24] A. Ashok, A. Kumar, R.R. Bhosale, F. Almomani, S.S. Malik, S. Suslov, F. Tarlochan, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 809 (2018) 22–30.
 - [25] C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, J.A. Peters, Z. Liu, M. Sebastian, J. Im, T.C. Chasapis, A.C. Wibowo, D.Y. Chung, A.J. Freeman, B.W. Wessels, M.G. Kanatzidis, *Crystal Growth & Design* 13 (2013) 2722–2727.
 - [26] K. Asai, O. Yokokura, N. Nishimori, H. Chou, J.M. Tranquada, G. Shirane, S. Higuchi, Y. Okajima, K. Kohn, *Physical Review B* 50 (1994) 3025–3032.
 - [27] L. Cichetto, Obtenção e caracterização de perovskitas supercondutoras monocristalinas do tipo $Y_xPr_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-d}$ dopadas por Fe, Ni, Ga e Zn, Universidade Federal de São Carlos (2009).
 - [28] C. Moure, O. Peña, *Progress in Solid State Chemistry* 43 (2015) 123–148.
 - [29] A.K. Kundu, M.M. Seikh, P. Nautiyal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 378 (2015) 506–528.
 - [30] H. Liu, D. He, *Catalysis Surveys from Asia* 16 (2012) 53–61.
 - [31] C. Wu, G. Yang, M.G. Humphrey, C. Zhang, *Coordination Chemistry Reviews* (2018).
 - [32] A.C. Catto, Filmes finos de ZnO como óxidos condutores transparentes aplicados à células solares, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (2012).
 - [33] K. Bädcker, *Annalen Der Physik* 327 (1907) 749–766.
 - [34] L.R. Damiani, Filmes de óxido de índio dopado com estanho depositados por magnetron sputtering, Universidade de São Paulo (2010).
 - [35] P.D.C. King, T.D. Veal, *Journal of Physics Condensed Matter* 23 (2011).
 - [36] C. Guillén, J. Herrero, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1–17.
 - [37] B.P. Kafle, B.R. Pokhrel, P. Lamichhane, *SOJ Mater Sci Eng* 4 (2016): 1-4.
 - [38] Y.H. Tak, K.B. Kim, H.G. Park, K.H. Lee, J.R. Lee, *Thin Solid Films* 411 (2002) 12–16.
 - [39] H. Hosono, M. Yasukawa, H. Kawazoe, *Journal of Non-Crystalline Solids* 203 (1996) 334–344.
 - [40] R.S. Gonçalves, P. Barrozo, F. Cunha, *Thin Solid Films* 616 (2016) 265–269.
 - [41] J.F. Wager, *Science* 300 (2003) 1245–1246.
 - [42] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature* 389 (1997) 939–942.
 - [43] A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, H. Kawazoe, *Applied Physics Letters* 73 (1998) 220–222.
 - [44] K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, *Journal of Applied Physics* 89 (2001) 1790.
 - [45] R. Barros, Desenvolvimento de óxidos semicondutores tipo-p para aplicação em transístores de filme fino, Universidade Nova de Lisboa (2009).
 - [46] H. Wang, D. Cui, S. Dai, H. Lu, Y. Zhou, Z. Chen, G. Yang, *Journal of Applied Physics* 90 (2001) 4664–4667.
 - [47] R.P. Wang, C.J. Tao, *Journal of Crystal Growth* 245 (2002) 63–66.

- [48] J. Ravichandran, W. Siemons, H. Heijmerikx, M. Huijben, A. Majumdar, R. Ramesh, *Chemistry of Materials* 22 (2010) 3983–3987.
- [49] H.F. Wang, Q.Z. Liu, F. Chen, G.Y. Gao, W. Wu, X.H. Chen, *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 88–91.
- [50] P. Sakthivel, R. Murugan, S. Asaithambi, M. Karuppaiah, G. Vijayaprasath, S. Rajendran, Y. Hayakawa, G. Ravi, *Ceramics International* 44 (2018) 2529–2538.
- [51] K.H.L. Zhang, K. Xi, M.G. Blamire, R.G. Egdell, *Journal of Physics: Condensed Matter* 28 (2016) 383002.
- [52] T. Hashimoto, N. Tsuzuki, a Kishi, K. Takagi, *Solid State Ionics* 132 (2000) 181–188.
- [53] K. Oikawa, T. Kamiyama, T. Hashimoto, Y. Shimojyo, Y. Morii, *Journal of Solid State Chemistry* 154 (2000) 524–529.
- [54] T. Hashimoto, N. Matsushita, Y. Murakami, N. Kojima, K. Yoshida, H. Tagawa, M. Dokiya, T. Kikegawa, *Solid State Communications* 108 (1998) 691–694.
- [55] S.A. Howard, J.-K. Yau, H.U. Anderson, *Journal of the American Ceramic Society* 75 (1992) 1685–1687.
- [56] F.S. Oliveira, P.M. Pimentel, R.M.P.B. Oliveira, D.M.A. Melo, M.A.F. Melo, *Materials Letters* 64 (2010) 2700–2703.
- [57] P. Barrozo, J. Albino Aguiar, *Journal of Applied Physics* 113 (2013) 2013–2016.
- [58] O. Polat, Z. Durmus, F.M. Coskun, M. Coskun, A. Turut, *Journal of Materials Science* 53 (2018) 3544–3556.
- [59] S.P. Jiang, S. Zhang, Y.D. Zhen, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 119 (2005) 80–86.
- [60] S. Badwal, *Solid State Ionics* 143 (2001) 39–46.
- [61] J.W. Ok, D.J. Kwak, S.H. Kim, Y.M. Sung, *Vacuum* 110 (2014) 196–201.
- [62] L. Zhang, Y. Zhou, L. Guo, W. Zhao, A. Barnes, H.T. Zhang, C. Eaton, Y. Zheng, M. Brahlek, H.F. Haneef, N.J. Podraza, M.H.W. Chan, V. Gopalan, K.M. Rabe, R. Engel-Herbert, *Nature Materials* 15 (2016) 204–210.
- [63] K. Ellmer, *Nature Photonics* 6 (2012) 809–817.
- [64] P. V. Coutinho, F. Cunha, P. Barrozo, *Solid State Communications* 252 (2017) 59–63.
- [65] L.R. Shi, C.X. Wei, Z.C. Xia, *Journal of Alloys and Compounds* 698 (2017) 626–632.
- [66] T. Bora, P. Saravanan, S. Ravi, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 26 (2013) 1645–1648.
- [67] T. Bora, S. Ravi, *Journal of Applied Physics* 114 (2013) 183902.
- [68] N. Madoui, M. Omari, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 26 (2016).
- [69] A. Bonet, M. To Baben, N. Travitzky, P. Greil, *Journal of the American Ceramic Society* 99 (2016) 917–921.
- [70] M. Tseggai, P. Nordblad, R. Tellgren, H. Rundlöf, G. André, F. Bourée, *Journal of Alloys and Compounds* 457 (2008) 532–540.
- [71] J.P. Palakkal, C. Raj Sankar, M.R. Varma, *Journal of Applied Physics* 122 (2017).
- [72] T. Bora, S. Ravi, *Physica B: Condensed Matter* 448 (2014) 233–236.
- [73] V.D. Nithya, R. Jacob Immanuel, S.T. Senthilkumar, C. Sanjeeviraja, I. Perelshtein, D. Zitoun, R. Kalai Selvan, *Materials Research Bulletin* 47 (2012)

- 1861–1868.
- [74] H. Qi, Y. Luan, S. Che, L. Zuo, X. Zhao, C. Hou, *Inorganic Chemistry Communications* 66 (2016) 33–35.
 - [75] M. Mori, H. Yamamoto, H. Itoh, T. Watanabe, *Journal of Materials Science* 32 (1997) 2423–2431.
 - [76] J.J. Neumeier, H. Terashita, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 70 (2004) 1–7.
 - [77] I. Chadli, M. Omari, M. Abu Dalo, B.A. Albiss, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 80 (2016) 598–605.
 - [78] B.A. Josephine, A. Manikandan, V.M. Teresita, S.A. Antony, *Korean Journal of Chemical Engineering* 33 (2016) 1590–1598.
 - [79] K. Adaika, M. Omari, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 75 (2015) 298–304.
 - [80] F. Jin, T. Endo, H. Takizawa, M. Shimada, *Journal of Solid State Chemistry* 113 (1994) 138–144.
 - [81] K.P. Bansal, S. Kumari, B.K. Das, G.C. Jain, *Journal of Materials Science* 18 (1983) 2095–2100.
 - [82] C.J. Howard, B.J. Kennedy, B.C. Chakoumakos, *Journal of Physics Condensed Matter* 12 (2000) 349–365.
 - [83] J. Bouvier, P. and Kreisel, *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002) 3981–3991.
 - [84] J. Chandradass, K.H. Kim, *Journal of Alloys and Compounds* 481 (2009) 31–34.
 - [85] J. Zylberberg, Z.G. Ye, *Journal of Applied Physics* 100 (2006) 98–101.
 - [86] J. Zhao, N.L. Ross, R.J. Angel, *Journal of Physics Condensed Matter* 16 (2004) 8763–8773.
 - [87] J. Chandradass, M. Balasubramanian, K.H. Kim, *Materials and Manufacturing Processes* 25 (2010) 1449–1453.
 - [88] J.M. Phillips, *Journal of Applied Physics* 79 (1996) 1829–1848.
 - [89] M. Maczka, A. Bednarkiewicz, E. Mendoza-Mendoza, A.F. Fuentes, L. Kepiński, *Journal of Solid State Chemistry* 194 (2012) 264–269.
 - [90] J.J. Ge, M. Yang, X.B. Xue, B. You, L. Sun, W. Zhang, X.S. Wu, A. Hu, J. Du, *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics* 9 (2012) 97–100.
 - [91] G. Wu, H. Deng, W. Wang, K. Zhang, H. Cao, P. Yang, J. Chu, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 25 (2014) 3137–3140.
 - [92] P. Ciambelli, S. Cimino, G. Lasorella, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, G. Minelli, P. Porta, 37 (2002) 231–241.
 - [93] D. Sztolberg, B. Brzostowski, P.J. Dereń, *Optical Materials* 78 (2018) 292–294.
 - [94] P.J. Dereń, K. Lemański, *Journal of Luminescence* 131 (2011) 445–448.
 - [95] (2011).
 - [96] M.J. Si, Y.D. Hou, H.Y. Ge, M.K. Zhu, H. Yan, *Journal of Applied Physics* 110 (2011) 0–5.
 - [97] R.S. Silva, J.A. Aguiar, P. Barrozo, *Ceramics International* 44 (2018) 5921–5925.
 - [98] A.H. Reshak, *RSC Advances* 6 (2016) 92887–92895.
 - [99] W.D.J. Callister, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, 2001.
 - [100] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 2004.
 - [101] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and*

- Structural Characterization of Materials, 2009.
- [102] R. Guinebretire, X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials, 2010.
 - [103] B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd Edition, 2001.
 - [104] K. Dhahri, N. Dhahri, J. Dhahri, K. Taibi, E.K. Hlil, Journal of Alloys and Compounds 699 (2017) 619–626.
 - [105] Y. Rosenberg, V.S. Machavariani, A. Voronel, S. Garber, A. Rubshtein, A.I. Frenkel, E.A. Stern, Journal of Physics-Condensed Matter 12 (2000) 8081–8088.
 - [106] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, Solid State Sciences 13 (2011) 251–256.
 - [107] R.A. Young, A. Sakthivel, T.S. Moss, C.O. Paiva-Santos, Journal of Applied Crystallography 28 (1995) 366–367.
 - [108] G. Will, Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data, 2006.
 - [109] R.A. Young, in: The Rietveld Method, 1993, pp. 41–72.
 - [110] D.B. Wiles, R.A. Young, Journal of Applied Crystallography 14 (1981) 149–151.
 - [111] L.M. Jesus, Sinterização a laser e caracterização dielétrica de cerâmicas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, Universidade Federal de Sergipe (2012).
 - [112] K.S. Cole, R.H. Cole, The Journal of Chemical Physics 9 (1941) 341–351.
 - [113] D.L. Chinaglia, G. Gozzi, Revista Brasileira de Ensino de Física 30 (2008) 4505.
 - [114] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2005.
 - [115] R.S. Silva, Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.30$) sinterizadas a laser, Universidade de São Paulo (2006).
 - [116] R.S. Gonçalves, Efeitos da interface e da dopagem nas propriedades estruturais, óticas e elétricas de filmes finos de ZnO, Universidade Federal de Sergipe (2016).
 - [117] P. Atkins, J. De Paula, Chemistry (2009) 430–468.
 - [118] W. R. Saleh, N. M. Saeed, W. A. Twej, M. Alwan, Advances in Materials Physics and Chemistry 02 (2012) 11–16.
 - [119] A.M. Segadães, M.R. Morelli, R.G.A. Kiminami, Journal of the European Ceramic Society 18 (1998) 771–781.
 - [120] B.H. Toby, Journal of Applied Crystallography 34 (2001) 210–213.
 - [121] P. Kumar, R.K. Singh, A.S.K. Sinha, P. Singh, Journal of Alloys and Compounds 576 (2013) 154–160.
 - [122] V.D. Nithya, R. Jacob Immanuel, S.T. Senthilkumar, C. Sanjeeviraja, I. Perelshtein, D. Zitoun, R. Kalai Selvan, Materials Research Bulletin 47 (2012) 1861–1868.
 - [123] A.P.B. Selvadurai, V. Pazhanivelu, C. Jagadeeshwaran, R. Murugaraj, I. Panneer Muthuselvam, F.C. Chou, P.M. Md Gazzali, G. Chandrasekaran, Journal of Sol-Gel Science and Technology 80 (2016) 827–839.
 - [124] N. Shibayama, Y. Zhang, T. Satake, M. Sugiyama, RSC Adv. 7 (2017) 25347–25352.
 - [125] Y. Ben Taher, N. Moutia, A. Oueslati, M. Gargouri, RSC Advances 6 (2016) 39750–39757.
 - [126] A. Franco, P. Banerjee, R.J.S. Lima, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 29 (2018) 4357–4364.

- [127] J.L. Izquierdo, G. Bolaños, V.H. Zapata, O. Morán, *Current Applied Physics* 14 (2014) 1492–1497.
- [128] A. Delgado, M.F. García-Sánchez, J.-C. M'Peko, A.R. Ruiz-Salvador, G. Rodríguez-Gattorno, Y. Echevarría, F. Fernández-Gutierrez, *Journal of Chemical Education* 80 (2003) 1062.
- [129] A. Durán, E. Verdín, A. Conde, R. Escamilla, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 453 (2018) 36–43.
- [130] L.P.S. Neto, *Caracterização de dielétricas para sistemas de armazenamento de alta energia e de geração de RF em aplicações aeroespaciais*, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (2012).
- [131] W.C. Ribeiro, *Estudo da correlação entre propriedades não-ôhmicas, processos de relaxação dielétrica e microestrutura de cerâmicas policristalinas do tipo $(\text{Ca}_{1/4}\text{Cu}_{3/4})\text{TiO}_3$* , Universidade Estadual Paulista (2010).
- [132] M.S. Sheikh, S. Chanda, A. Dey, A. Dutta, P.P. Ray, T.P. Sinha, *Ferroelectrics* 518 (2017) 204–211.
- [133] W.S. Choi, M.F. Chisholm, D.J. Singh, T. Choi, G.E. Jellison, H.N. Lee, *Nature Communications* 3 (2012).